

---

# Adsorción de aniones sobre un suelo ferrálico: Análisis de la contribución de los óxidos de hierro

---



TESIS DOCTORAL

Claudio Pérez Arias

Departamento de Química Física

Facultad de Química

Universidad de Santiago de Compostela





Los doctores Florencio Arce Vázquez y Sarah Fiol López pertenecientes al Departamento de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela, y el doctor Juan Antelo Martínez del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Biología de la Universidad de Santiago de Compostela,

CERTIFICAN:

que el presente trabajo titulado ***“Adsorción de aniones sobre un suelo ferrálico: Análisis de la contribución de los óxidos de hierro”***, que para optar al grado de Doctor en Química presenta don Claudio Pérez Arias, ha sido realizado bajo nuestra dirección y supervisión en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Tecnológicas (Universidad de Santiago de Compostela).

Considerando que representa Trabajo de Tesis Doctoral, autorizamos su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expedimos el presente certificado en Santiago de Compostela a 7 de Mayo de 2012.

Fdo. Dr. Florencio Arce Vázquez

Fdo. Dra. Sarah Fiol López

Fdo. Dr. Juan Antelo Martínez



*A mis padres*



*No two persons ever read  
the same book*  
E. Wilson





# Agradecimientos

*Te lo juro por Dios, Jimmy; si sobrevivo  
a esto, voy a ponerme a bailar.*

El último Boy Scout (1991)

Pues sí, ya estamos aquí escribiendo las últimas líneas de esta tesis, las primeras que leeréis. Quién me iba a decir a mí hace más de diez años, cuando decidí comenzar la licenciatura en Química porque (y cito mis propios pensamientos por aquel entonces) “es la carrera que más se parece a mi ilusión infantil de ser *inventor*”, terminaría haciendo un doctorado.

En primer lugar, comenzaré la lista de agradecimientos por mis directores, Florencio, Sarah y Juan, porque son los principales responsables de que me embarcase en esta travesía que ahora llega a su fin. Ya no recuerdo cómo me convencieron, pero supongo que si me hubiesen hecho ver todo el esfuerzo que iba a suponerme completar el doctorado, habría salido corriendo. Así que no debieron hacerlo, o yo no les hice mucho caso. En realidad, les estoy muy agradecido por haber confiado en mí. También quiero darles las gracias por el tiempo y el empeño que han mostrado en la tarea de dirigirme. Sé que ha sido mucho más de lo que les correspondía y también sé que, en algunos momentos, no se lo he puesto fácil. Por todo ello, su mérito es doble o triple. Ahora que ha terminado su labor, espero que puedan ver recompensados, al menos en parte, los esfuerzos realizados.

Tengo que dar las gracias también a Dora y a Rocío, magníficas personas, siempre interesadas por mis avances y dispuestas a ayudar en todo. Entre todos nos hemos complementado a la perfección, para hacerme todo esto más fácil. Es un lujo haber compartido laboratorio con vosotras.

A toda la tropa de edafólogos. A los que están y también a los que pasaron por allí. Si me pongo a nombraros a todos seguro que se me olvida alguno, así que os dais todos por incluidos. El ambiente de la primera planta del IIT es impagable.

A mis amigos, por estar ahí. Diego, dicen que cada uno es como fue en el patio del colegio, así que supongo que no habremos cambiado demasiado desde entonces, porque nos recuerdo siempre juntos, charlando acerca de cualquier cosa. Bruno, compañero, se echa de menos la época del piso de estudiantes junto con Diego, de la que sólo recuerdo buenos momentos. Nos lo pasamos en grande descubriendo

Santiago. Prácticamente convivimos con Toño, persona hiperactiva donde las haya, siempre pensando en sus cosas y con unas ocurrencias geniales. Toño, eres grande, no cambies nunca. Dieguito, qué sería sin tus parecidos razonables y tus grandes historias. Gracias a todos por los momentos que hemos pasado juntos (y los que nos quedan!).

Este trabajo no habría sido posible sin tener detrás a mi familia, especialmente a mis padres y a mi hermano. Aprovecho estas líneas para deciros lo que ya sabéis, aunque no lo comente muy a menudo. A vosotros os debo todo lo que soy. Me habéis apoyado en los momentos difíciles y son incontables las cosas que habéis hecho por mí, pequeños y grandes detalles que me han allanado enormemente el camino. Sin vosotros hubiera sido imposible. Aquí la tenéis. Esta tesis es vuestra.

También quiero mandar un beso muy fuerte a mi “nueva” familia. Vosotros me habéis recibido y hecho sentir siempre como uno más, lo que ha sido de gran ayuda durante este tiempo.

Por último, darte las gracias especialmente a ti, Ana, que has sido quien más ha padecido mis reiterados retrasos en la fecha del fin de la tesis, mi humor cambiante y mis encierros durante muchas noches, sobre todo durante los últimos meses. Lo has hecho con infinita comprensión y paciencia, y tu cariño ha sido fundamental para no volverme más loco. Mil gracias por todo. Hasta la última coma de todas estas páginas está dedicada para ti.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes, motivación y objetivos del trabajo . . . . .	4
Bibliografía . . . . .	7
<b>2. Caracterización de un suelo ferrálico y de óxidos minerales</b>	<b>11</b>
2.1. Introducción . . . . .	11
2.2. Origen y descripción del suelo ferrálico . . . . .	12
2.3. Materiales de referencia . . . . .	14
2.3.1. Óxidos de hierro y aluminio . . . . .	15
2.4. Caracterización . . . . .	20
2.4.1. Caracterización físico-química . . . . .	20
2.4.2. Difracción de rayos X . . . . .	21
2.4.3. Fluorescencia de rayos X . . . . .	24
2.4.4. Microscopía electrónica . . . . .	27
2.4.5. Área superficial reactiva . . . . .	30
2.4.6. Comportamiento ácido-base . . . . .	32
Bibliografía . . . . .	38
<b>3. Análisis de la estructura y complejación superficial del suelo ferrálico mediante absorción de rayos X</b>	<b>45</b>
3.1. Introducción . . . . .	45
3.1.1. ¿Qué es un sincrotrón? . . . . .	47
3.1.2. El fenómeno de la absorción de rayos X . . . . .	48
3.1.3. El espectro de absorción de rayos X . . . . .	51
3.1.4. Aplicaciones de la absorción de rayos X en reacciones inter- faciales sólido-disolución . . . . .	56
3.2. Materiales y métodos . . . . .	58
3.3. Resultados y discusión . . . . .	61
3.3.1. XAS en el borde <i>K</i> del Fe . . . . .	61
3.3.2. XAS en el borde <i>K</i> del As . . . . .	65
3.3.3. XAS en el borde <i>K</i> del Mo . . . . .	67

Bibliografía . . . . .	72
<b>4. Análisis de la interfase sólido-disolución de goetita y ferrihidrita:</b>	
<b>Modelo de complejación superficial</b>	<b>77</b>
4.1. Introducción . . . . .	77
4.2. La doble capa eléctrica . . . . .	78
4.3. Modelos de complejación superficial . . . . .	81
4.3.1. Energía, química y electrostática en los modelos de comple-	
jación . . . . .	83
4.3.2. Modelo extendido de Stern . . . . .	84
4.4. Modelo CD-MUSIC . . . . .	86
4.4.1. Comportamiento ácido-base de la goetita . . . . .	91
4.4.2. Comportamiento ácido-base de la ferrihidrita . . . . .	94
4.4.3. Adsorción de fosfato . . . . .	97
Bibliografía . . . . .	107
<b>5. Reactividad de fosfato en el suelo ferrálico</b>	<b>115</b>
5.1. Introducción . . . . .	115
5.2. Área superficial reactiva . . . . .	118
5.3. Estudio de la reactividad . . . . .	125
5.3.1. Materiales y métodos . . . . .	125
5.3.2. Horizonte Ap1 . . . . .	126
5.3.3. Horizonte Bw1 . . . . .	130
5.4. Sensibilidad del modelo CD-MUSIC . . . . .	133
5.4.1. Efecto del $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	134
5.4.2. Efecto de la materia orgánica . . . . .	135
5.4.3. Efecto de la presencia de precipitados . . . . .	138
Bibliografía . . . . .	140
<b>6. Reactividad de aniones en el suelo ferrálico</b>	<b>145</b>
6.1. Introducción . . . . .	145
6.1.1. Cr(VI) . . . . .	146
6.1.2. Se(VI) . . . . .	147
6.1.3. Mo(VI) . . . . .	148
6.1.4. As(V) . . . . .	150
6.2. Materiales y métodos . . . . .	152
6.2.1. Modelo CD-MUSIC . . . . .	153
6.3. Resultados . . . . .	155
6.3.1. Adsorción de Cr(VI) . . . . .	155
6.3.2. Adsorción de Se(VI) . . . . .	158
6.3.3. Adsorción de Mo(VI) . . . . .	162

---

6.3.4. Adsorción de As(V) . . . . .	165
6.4. Comparación de la reactividad de aniones . . . . .	169
Bibliografía . . . . .	173
<b>Conclusiones</b>	<b>181</b>
<b>Apéndices</b>	<b>185</b>
<b>A. Espectros EXAFS</b>	<b>187</b>
<b>B. Espectros XANES</b>	<b>191</b>
<b>C. Tabla distancias EXAFS As-Fe</b>	<b>195</b>
<b>D. Datos espectroscópicos y constantes de complejación de los complejos de fosfato en óxidos de hierro</b>	<b>199</b>
<b>E. Adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita: Parte experimental</b>	<b>203</b>
<b>F. Adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita: Ajustes con el modelo CD-MUSIC</b>	<b>207</b>
<b>G. Adsorción de fosfato en el suelo ferrálico: Ajustes con el modelo CD-MUSIC</b>	<b>211</b>
<b>H. Adsorción de Cr, Se, Mo y As en el suelo ferrálico: Ajuste con el modelo CD-MUSIC</b>	<b>215</b>



# Índice de figuras

1.1. Procesos que tienen lugar en la interfase sólido-disolución . . . . .	3
2.1. Procedencia de las muestras de suelo ferrálico. . . . .	12
2.2. Perfil característico de un ferralsol. . . . .	14
2.3. Distribución de ferralsoles en el mundo . . . . .	15
2.4. Esquema de la estructura de la ferrihidrita. . . . .	17
2.5. Esquema de la estructura de la hematita. . . . .	18
2.6. Esquema de la estructura de la goetita. . . . .	19
2.7. Esquema de la estructura de la gibsita. . . . .	20
2.8. Comparación de los difractogramas de ferrihidrita, hematita, gibsita y goetita con las muestras de suelo ferrálico . . . . .	23
2.9. Elementos detectados mediante fluorescencia de rayos X con energía de sincrotrón. . . . .	26
2.10. Imágenes del microscopio electrónico de los materiales de referencia	29
2.11. Imágenes del microscopio electrónico de las muestras del suelo ferrá- lico . . . . .	30
2.12. Montaje empleado para realizar las valoraciones potenciométricas. .	34
2.13. Curvas de carga de los óxidos hematita, ferrihidrita, goetita y gibsita.	36
2.14. Curvas de carga del suelo en $\text{KNO}_3$ . . . . .	36
3.1. Esquema de un sincrotrón. . . . .	47
3.2. Medidas de absorción de rayos X en modo transmisión. . . . .	48
3.3. Mecanismos de relajación electrónica en la absorción de rayos X . .	50
3.4. Regiones del espectro de absorción de rayos X . . . . .	51
3.5. Espectros de absorción de rayos X en el borde $K$ del Cr . . . . .	52
3.6. Proceso de absorción de rayos X. (A) Espectro de absorción de rayos X en el borde $K$ del Ni para el compuesto NiO. (B-D) Átomo de Ni que absorbe la radiación junto con cuatro de los seis oxígenos vecinos	53
3.7. Espectro EXAFS aislado y dando peso a $k$ para el FeO. . . . .	55
3.8. Aplicaciones de la espectroscopía de absorción de rayos X en el aná- lisis de suelos y sedimentos. . . . .	56

3.9. Portamuestras utilizados para las medidas de absorción de rayos X.	59
3.10. Equipo de fluorescencia de rayos X en la línea BM25 del ESRF. . .	59
3.11. Espectros XANES en el borde <i>K</i> del Fe de los materiales de referencia goetita, hematita y maghemita y de las muestras Ap1 y Bw1.	61
3.12. Espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del Fe de los materiales de referencia goetita, hematita y maghemita y de las muestras Ap1 y Bw1. .	63
3.13. Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del Fe con arseniato y molibdato adsorbidos. . . . .	64
3.14. Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del As de la goetita y de los horizontes del suelo. . . . .	65
3.15. Estructura de los complejos de arsénico que se pueden formar sobre la superficie de los óxidos de hierro. . . . .	67
3.16. Espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del Mo en muestras de goetita y del suelo ferrálico. . . . .	68
3.17. Representación de los posibles complejos tetraédricos y octaédricos de Mo(VI) en la interfase sólido-disolución. . . . .	69
4.1. Modelos de la doble capa eléctrica. . . . .	79
4.2. Esquema de la interfase sólido-disolución en el modelo extendido de Stern para un óxido de hierro . . . . .	84
4.3. Modelos de protonación de la superficie mineral. . . . .	87
4.4. Distribución de la carga según el enlace de valencia de Pauling. . .	88
4.5. Esquema de la estructura de un óxido mineral de hierro . . . . .	88
4.6. Esquema de la interfase sólido-disolución con complejos de esfera interna y complejos de esfera externa. . . . .	90
4.7. Esquema de las caras cristalinas de la goetita. . . . .	91
4.8. Carga superficial de la goetita . . . . .	93
4.9. Carga superficial de la ferrihidrita . . . . .	96
4.10. Esquema de los complejos de fosfato que se pueden formar sobre la superficie de un óxido de hierro. . . . .	100
4.11. Isotermas de adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita. . . .	102
4.12. Especiación de fosfato en la interfase goetita-disolución . . . . .	104
4.13. Especiación de fosfato en la interfase ferrihidrita-disolución . . . .	105
5.1. Fosfato en disolución liberado mediante el método de extracción con bicarbonato . . . . .	122
5.2. Desviación de la dilución lineal en las curvas de extracción con bicarbonato. . . . .	124
5.3. Adsorción de fosfato en el horizonte Ap1. . . . .	127
5.4. Especiación de fosfato en el horizonte Ap1. . . . .	129
5.5. Adsorción de fosfato en el horizonte Bw1 . . . . .	131
5.6. Especiación de fosfato en el horizonte Bw1. . . . .	133



5.7. Efecto del $\text{Ca}^{2+}$ en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. . . . .	134
5.8. Efecto de la materia orgánica (componente $\text{RO}^-$ ) en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. . . . .	136
5.9. Efecto de la materia orgánica (grupos $\equiv\text{FeNOM}$ ) en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. . . . .	137
5.10. Efecto de los precipitados de $\text{FePO}_4$ y $\text{AlPO}_4$ en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. . . . .	139
6.1. Adsorción de cromato en función del pH. . . . .	156
6.2. Especiación de cromato en la interfase sólido-disolución. . . . .	158
6.3. Adsorción de seleniato en función del pH. . . . .	159
6.4. Especiación de seleniato en la interfase sólido-disolución. . . . .	161
6.5. Adsorción de molibdato en función del pH. . . . .	163
6.6. Especiación de molibdato en la interfase sólido-disolución. . . . .	165
6.7. Adsorción de arseniato en función del pH. . . . .	166
6.8. Especiación de arseniato en la interfase sólido-disolución. . . . .	169
6.9. Capacidad de adsorción máxima de los aniones. . . . .	170
A.1. Espectros EXAFS en el borde $K$ del Fe . . . . .	189
A.2. Espectros EXAFS en el borde $K$ del As y Mo. . . . .	190
B.1. Espectros XANES en el borde $K$ del As. . . . .	193
B.2. Espectros XANES en el borde $K$ del Mo. . . . .	194
F.1. Ajustes de las isotermas de adsorción de goetita. . . . .	209
F.2. Ajuste de las isotermas de adsorción de ferrihidrita. . . . .	210
G.1. Adsorción de fosfato en el suelo en función del pH. . . . .	213
H.1. Adsorción de cromato en el suelo en función del pH . . . . .	217
H.2. Adsorción de seleniato en el suelo en función del pH. . . . .	218
H.3. Adsorción de molibdato en el suelo en función del pH. . . . .	219
H.4. Adsorción de arseniato en el suelo en función del pH . . . . .	220



# Índice de Tablas

2.1. Propiedades físico-químicas del suelo ferrálico . . . . .	22
2.2. Composición de las muestras de suelo ferrálico determinada mediante fluorescencia de rayos X. . . . .	25
2.3. Área superficial de los materiales de referencia y de las muestras del suelo ferrálico. . . . .	32
3.1. Porcentajes de los materiales de referencia en los horizontes del suelo obtenidos mediante LCF de los espectros XANES. . . . .	62
3.2. Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del Fe. . . . .	63
3.3. Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del As. . . . .	66
3.4. Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde <i>K</i> del Mo. . . . .	69
3.5. Distancias interatómicas en el espectro EXAFS en el borde <i>K</i> del Mo para óxidos de hierro. . . . .	71
4.1. Densidad de posiciones estimadas para los distintos grupos reactivos en los cristales de goetita. . . . .	92
4.2. Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la goetita. . . . .	94
4.3. Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la ferrihidrita. . . . .	96
4.4. Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre goetita. . . . .	103
4.5. Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre ferrihidrita. . . . .	103
5.1. Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC empleados para determinar el área superficial reactiva en las muestras del ferralsol. . . . .	123
5.2. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de la extracción con bicarbonato. . . . .	124

5.3.	Transformación del área superficial reactiva empleando los valores de las extracciones selectivas con DCB. . . . .	124
5.4.	Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre el horizonte Ap1 . . . . .	128
5.5.	Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre el horizonte Bw1. . . . .	132
6.1.	Concentraciones de cada anión añadido a las muestras de suelo. . .	152
6.2.	Especies superficiales consideradas en el modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la goetita. . . . .	154
6.3.	Parámetros necesarios para describir la adsorción de cromato mediante el modelo CD-MUSIC. . . . .	157
6.4.	Parámetros necesarios para describir la adsorción de seleniato mediante el modelo CD-MUSIC. . . . .	160
6.5.	Parámetros necesarios para describir la adsorción de molibdato mediante el modelo CD-MUSIC. . . . .	164
6.6.	Parámetros necesarios para describir la adsorción de arseniato mediante el modelo CD-MUSIC. . . . .	167
6.7.	Complejos superficiales empleados para describir la reactividad de los aniones. . . . .	171
C.1.	Distancias interatómicas de los complejos de As en óxidos de hierro y aluminio mediante EXAFS. . . . .	197
D.1.	Información espectroscópica y molecular de los complejos de fosfato formados sobre la superficie de los óxidos de hierro. . . . .	201
D.2.	Constantes de complejación superficial para la adsorción de fosfato en goetita encontradas en la bibliografía. . . . .	202

# Abreviaturas

AEC (anion exchange capacity, capacidad de intercambio aniónica)  
ATR-FTIR (attenuated total reflectance-Fourier transform infrared, reflectancia total atenuada-infrarrojo con transformada de Fourier)  
BS (basic Stern model, modelo básico de Stern)  
CA (component additivity, aditividad de componentes)  
CEC (cation exchange capacity, capacidad de intercambio catiónica)  
CD (charge distribution, distribución de carga)  
CD-MUSIC (charge distribution-multisite complexation model, modelo de distribución de carga en múltiples posiciones)  
CIP (common intersection point, punto de corte común)  
CCM (constant capacitance model, modelo de capacitancia constante)  
DCB (dithionite citrate bicarbonate, ditionito citrato bicarbonato)  
DDL (diffuse double layer, doble capa difusa)  
DLM (double layer model, modelo de doble capa)  
EDS (electron dispersive spectroscopy, espectroscopía de energía dispersada)  
ES (extended Stern model, modelo extendido de Stern)  
EXAFS (extended X-ray absorption of fine structure, estructura fina de absorción extendida de rayos X)  
FT (Fourier transform, transformada de Fourier)  
IEP (isoelectric point, punto isoeléctrico)  
ICP (inductive coupled plasma, plasma acoplado inductivamente)  
LCF (linear combination fitting, ajuste mediante combinación lineal)  
MO/DFT (molecular orbital/density functional theory, teoría del funcional de la densidad/orbital molecular)  
NOM (natural organic matter, materia orgánica natural)  
PZC (point of zero charge, punto de carga cero)  
SEM (scanning electron microscopy, microscopía de barrido electrónico)  
SSR (solid-solution ratio, relación sólido-disolución)  
TEM (transmission electron microscopy, microscopía de transmisión electrónica)  
TLM (triple layer model, modelo de triple capa)

XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy, espectroscopía de absorción de rayos X cercana al borde)

XAS (X-ray absorption spectroscopy, espectroscopía de absorción de rayos X)

XRD (X-ray diffraction, difracción de rayos X)

XRF (X-ray fluorescence, fluorescencia de rayos X)

# Capítulo 1

## Introducción

*La incertidumbre es una posición  
incómoda. Pero la certeza es una  
posición absurda.*

Atribuida a Voltaire

“The ability to probe complex mineral-aqueous solution interfaces on a subnanometer scale has led to detailed insights into how water reacts with mineral surfaces, how heavy metal ions and organic contaminants sorb on and desorb from mineral surfaces, the mechanisms by which mineral surfaces dissolve and grow, and the structure and composition of the electrical double layer at mineral-water interfaces”

Gordon E. Brown Jr. *Science* 294, 67 (2001).

Uno de los principales objetivos de la geoquímica es comprender el comportamiento de los sistemas naturales a partir del conocimiento de las propiedades básicas de los mismos. Werner Stumm (Stumm et al., 1970, 1976, 1983), junto con Paul W. Schindler (Schindler y Kamber, 1968; Schindler y Gamsjäger, 1972; Schindler et al., 1987), fueron pioneros en predecir que los fenómenos geoquímicos se pueden entender mediante el estudio de sistemas modelo, esto es, sistemas más sencillos empleados para describir el comportamiento de sistemas con una mayor complejidad, como es el caso de los sistemas naturales. De esta forma, para estudiar estos sistemas más complejos es necesario identificar los principios físico-químicos fundamentales que controlan los sistemas naturales e incorporar dichos principios a modelos que capturen los aspectos esenciales de los sistemas considerados (Stumm, 1992). Puesto que la mayoría de los procesos tienen lugar en medio acuoso, es indispensable conocer el fundamento de las interfases sólido-disolución que se generan en el mismo. Cuando se habla de interfase sólido-disolución, quizás es más fácil visualizar la diferencia entre la interfase y el sólido que entre la interfase y la fase líquida. Cuando se tiene una superficie cargada, sin embargo, debe existir una

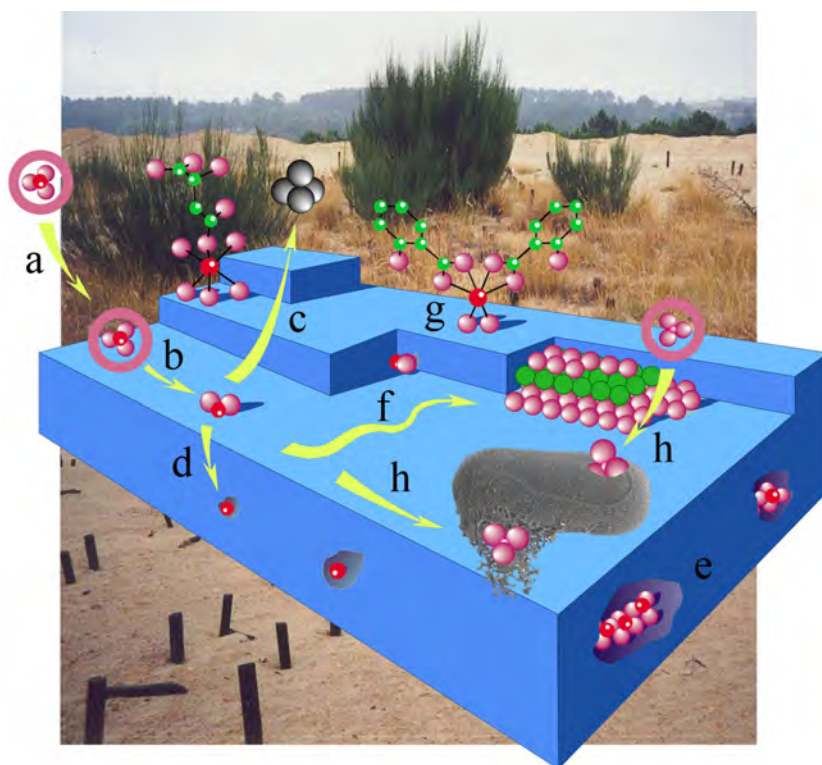
carga en la fase líquida que contrarreste a la anterior y así mantener la neutralidad eléctrica. Las cargas no estarán distribuidas uniformemente en la fase líquida, sino que estarán concentradas próximas a la superficie cargada. Por tanto, existirá un volumen finito de fase líquida que es diferente del resto de la misma. Este concepto, junto con las reacciones que tienen lugar en este espacio, es fundamental en electroquímica y en la química del suelo, donde las partículas coloidales de diferente carga juegan un papel fundamental.

En los últimos años, se ha consolidado un interés creciente por la presencia de contaminantes, orgánicos e inorgánicos en los sistemas naturales, y por su impacto sobre las plantas, los animales y la salud humana. De este modo, el énfasis de la química del suelo se ha desplazado hacia la química ambiental del suelo, es decir, hacia el estudio de las reacciones químicas entre el suelo y las sustancias de importancia ambiental. Ahora bien, para comprender la sucesión de reacciones que puede sufrir un contaminante en los sistemas naturales, se necesita un conocimiento de la química y de la mineralogía de los componentes tanto orgánicos como inorgánicos del suelo, sedimentos o ambientes acuáticos.

La fracción sólida del suelo comprende el 45 % del total del mismo y está formada por partículas minerales, materia orgánica y partículas orgánico-minerales. Todas ellas tienen una función importante y proporcionan al suelo la capacidad de adsorber, intercambiar, oxidar, reducir, catalizar o precipitar los nutrientes o contaminantes presentes en el mismo. La complejidad del suelo dificulta la identificación de las interacciones existentes, las cuales contribuyen mayoritariamente en procesos como la adsorción o desorción. Este problema añade más dificultad a la hora de utilizar modelos para predecir el comportamiento de los compuestos en el medio ambiente.

Para la utilización de modelos como herramientas predictivas, es imprescindible entender de forma exhaustiva las interacciones entre las partículas del suelo y los compuestos presentes en la disolución del mismo, desarrollar y validar procedimientos para evaluar la especiación y escoger adecuadamente los modelos para comprender los procesos que controlan la movilidad, biodisponibilidad y el destino de nutrientes y contaminantes en los sistemas naturales. Una de las aproximaciones generalmente adoptadas consiste en representar la superficie del suelo como el ensamblaje de sus componentes, cuyas propiedades se pueden determinar por separado. Como sistema modelo de los componentes orgánicos del suelo se eligen, generalmente, los ácidos orgánicos sencillos y las sustancias húmicas (ácido húmico y ácido fúlvico) (Tipping, 2002), mientras que como sistema modelo de los componentes minerales del suelo se emplean los óxidos de hierro como la goetita o ferrihidrita (Dzombak y Morel, 1990), los óxidos de aluminio como la gibsitita (Karamalidis y Dzombak, 2010) o arcillas minerales del tipo de la caolinita (Lützenkirchen, 2006). Dentro de los óxidos de hierro, la goetita es el más utilizado como sistema modelo, ya que ha sido el más estudiado y se dispone de toda la información estructural necesaria (Rahnemaie et al., 2007; Lützenkirchen et al., 2008; Salazar-Camacho y Villalobos, 2010).





**Figura 1.1:** Algunos procesos que tienen lugar en la interfase sólido-disolución. a) y b) adsorción; c) desorción; d) absorción o inclusión (impureza que tiene un tamaño y carga similar a los iones del cristal); e) oclusión (impurezas que quedan atrapadas en el interior de la estructura cristalina); f) heteronucleación o crecimiento epitaxial; g) adsorción de compuestos orgánicos; h) complejación a exopolímeros bacterianos y a la membrana celular. Modificado de Manceau et al. (2002).

Entre los muchos procesos físico-químicos que pueden tener lugar en un suelo (figura 1.1), la adsorción es uno de los más importantes. Los procesos de adsorción determinan la cantidad de nutrientes, metales, pesticidas y otros productos orgánicos retenidos sobre la superficie del suelo, de tal forma que la adsorción se puede considerar como uno de los procesos primarios que afectan al transporte de nutrientes y contaminantes. Los procesos de adsorción tienen lugar a nivel molecular, por tanto, es necesario relacionar el fenómeno microscópico con el comportamiento que se observa a escala macroscópica. Por ello, para obtener mayor información sobre los procesos de adsorción se utilizan como herramienta los modelos de complejación superficial (surface complexation model, SCM), ya que permiten relacionar los parámetros macroscópicos con las propiedades a menor escala y así comprender el comportamiento químico de los compuestos en el medio ambiente (Sherman, 2009).

La utilización de modelos de complejación superficial es complicada debido al efecto que ejerce la carga superficial en la acumulación del ion en la posición

reactiva. Se han usado varios tipos de SCM para describir los procesos de adsorción y distribución de los iones en torno a la superficie cargada de distintos minerales (Lützenkirchen, 2006). Los modelos de complejación superficial fueron empleados inicialmente por Werner Stumm (Stumm et al., 1970), el cual en un principio cuantificaba los equilibrios entre las superficies minerales y los protones y cationes presentes en disolución empleando correcciones electrostáticas calculadas con los modelos de capa difusa de Gouy-Chapman. Sin embargo, una aproximación más sencilla desarrollada en el laboratorio de Paul Schindler en la Universidad de Berna (Schindler y Gamsjäger, 1972) hizo que Stumm se olvidase de los complicados factores de corrección y optase por esta aproximación denominada “modelo de capacitancia constante”, a pesar de que presentaba defectos teóricos. En la década de los setenta y ochenta se desarrollaron varios modelos de complejación superficial, entre los que cabe destacar, además del modelo de capacitancia constante, el modelo de triple capa (Davis et al., 1978) o el modelo generalizado de doble capa (Dzombak y Morel, 1990).

Uno de los modelos de complejación superficial más utilizados es el modelo CD-MUSIC (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996), que se diferencia del resto en el modo en que describe las posiciones superficiales reactivas, la definición de las reacciones que generan la carga superficial, y la utilización del concepto de valencia de enlace de Pauling y Brown (Hiemstra y van Riemsdijk, 2006). Otra ventaja que presenta este modelo es que propone el uso de especies superficiales cuya presencia ha sido determinada espectroscópicamente y ha sido empleado en numerosos trabajos que describen la adsorción de iones en superficies de óxidos minerales (Venema et al., 1996; Rietra et al., 1999; Hiemstra et al., 1999; Filius et al., 2000; Boily et al., 2000; Tadanier y Eick, 2002; Weerasooriya et al., 2003).

El objetivo final del uso de un SCM es describir las reacciones en sistemas complejos como pueden ser los suelos. Esto representa un gran reto debido a la heterogeneidad y complejidad que presentan los suelos, lo que conlleva una gran dificultad para su aplicación.

## 1.1. Antecedentes, motivación y objetivos del trabajo

Si se considera el suelo como un ensamblaje de sus componentes, el primer paso racional es estudiar cada uno de dichos componentes principales por separado. Así, si se separa en los componentes orgánicos y componentes minerales presentes en el suelo, previamente es necesario tener un vasto conocimiento de la reactividad tanto de las sustancias húmicas (Tipping, 2002; Gondar et al., 2006; Weng et al., 2006; López et al., 2011) o ácidos orgánicos sencillos (Boily et al., 2000; Pettibone et al., 2008) como de los óxidos de hierro (Dzombak y Morel, 1990; Antelo et

al., 2005), aluminio (Weerasooriya et al., 2003; Karamalidis y Dzombak, 2010) o arcillas minerales (Bergaya et al., 2006).

El paso siguiente si se quiere llegar a la interpretación no solo de la adsorción sobre el suelo, sino de la especiación, movilidad o biodisponibilidad de nutrientes y contaminantes es comprender previamente la interacción entre los componentes orgánicos y los componentes minerales del mismo. Son escasos los trabajos en los que se hace uso de modelos de complejación superficial para describir los procesos de adsorción de sustancias húmicas sobre óxidos minerales, debido principalmente a la complejidad de este tipo de sistemas (Weng et al., 2006; van Riemsdijk et al., 2006; Antelo et al., 2007; Weng et al., 2011). Una vez que se dispone de un modelo que permite interpretar de un modo aceptable la interacción de los iones con las sustancias húmicas, y de un modelo que permite interpretar su interacción con los óxidos minerales, parece razonable suponer que se está en condiciones de interpretar la adsorción de los iones sobre una superficie de óxido recubierta por materia orgánica natural. Así, se ha supuesto el cumplimiento de un principio de aditividad, de manera que la cantidad adsorbida sería la suma de la adsorbida por ambos componentes. Sin embargo, los resultados experimentales ponen de manifiesto que generalmente la aditividad no se cumple (Weng et al., 2008, 2009; Antelo et al., 2009; Iglesias et al., 2010). Para llegar a una mejor interpretación de estos resultados es necesario conocer con más detalle las propiedades de carga de la superficie de un óxido mineral recubierta parcialmente por las sustancias húmicas (Weng et al., 2007, 2011).

Después de estudiar la reactividad de las sustancias húmicas y de las partículas minerales del suelo tanto en sistemas binarios como en sistemas ternarios, en los que la superficie de un óxido se encuentra recubierta por materia orgánica natural o ácidos orgánicos sencillos, el siguiente paso lógico debe ser la interpretación de la reactividad de un suelo. La mayor parte de los estudios de reactividad de iones mediante modelos de complejación superficial se centran en la adsorción de cationes metálicos (Lofts y Tipping, 1998; Arai et al., 2006; Serrano et al., 2009; Landry et al., 2009; Kantar et al., 2009) debido a que es más sencillo modelizar sus interacciones con los componentes del suelo, en donde, por ejemplo, se produce un efecto de aditividad con la materia orgánica y se elimina el efecto competitivo que normalmente posee. Los estudios de reactividad de aniones en los que se utilizan SCM para describir la movilidad de estas especies en la disolución son más escasos (Gustafsson, 2006; Devau et al., 2009; Hiemstra et al., 2010; Devau et al., 2011; Weng et al., 2011).

Se plantea como objetivo principal de esta tesis el estudio de las propiedades de adsorción de una serie de aniones en un suelo ferrálico mediante el modelo de complejación superficial CD-MUSIC. Por un lado, se escogió un suelo ferrálico en el que existe una baja proporción de materia orgánica para minimizar las interacciones de la misma con los componentes del suelo y así simplificar el ya de por sí complejo sistema de estudio. La materia orgánica compite con los aniones por los sitios de adsorción de los óxidos minerales presentes y, además, aporta carga negativa al

sistema lo que provoca una disminución en la adsorción de aniones debido a las repulsiones electrostáticas. Por otra parte, los suelos ferrálicos se caracterizan por su alto contenido en óxidos de hierro y aluminio y esta característica, como se demostrará a lo largo del presente trabajo, va a permitir emplear los componentes minerales como modelo de la principal fracción reactiva del suelo.

El trabajo de tesis realizado se distribuye en la presente memoria de la siguiente forma: en el capítulo 2 se hará una descripción de las principales propiedades del suelo ferrálico así como de los óxidos minerales que se pueden emplear como materiales de referencia. En este capítulo se caracterizarán mediante distintas técnicas tanto los óxidos minerales sintetizados como el suelo ferrálico. La técnica de absorción de rayos X para caracterizar los posibles complejos formados sobre el suelo ferrálico es la base del capítulo 3. En este capítulo se analizará la composición de los dos horizontes del suelo y los complejos formados sobre la superficie mineral de los óxidos y del suelo ferrálico. En el capítulo 4 se describirán los modelos de complejación superficial y más concretamente el modelo CD-MUSIC, que será empleado para estudiar la reactividad de los aniones en el suelo. Este modelo será previamente calibrado analizando la carga superficial y la adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita. En el capítulo 5 se estudiará la reactividad de fosfato en los dos horizontes del suelo ferrálico mediante el modelo CD-MUSIC. Para ello se calculará el área superficial reactiva del suelo a partir de un estudio macroscópico de desorción de fosfato. El capítulo 6 está dedicado al estudio de la adsorción de cromato, seleniato, molibdato y arseniato sobre los dos horizontes del suelo ferrálico. Estos aniones pueden llegar a ser tóxicos en el suelo a concentraciones elevadas, por lo que entender su movilidad y biodisponibilidad en los suelos es necesario para evitar posibles problemas de contaminación. Los objetivos detallados de la presente tesis son:

- Caracterizar un suelo ferrálico y los óxidos que pueden ser empleados como materiales de referencia para el estudio de su reactividad. Se emplearán técnicas como la difracción de rayos X o la microscopía electrónica para estudiar la estructura y composición de las muestras de suelo y los óxidos minerales.
- Estudiar la composición y estructura de los complejos superficiales formados sobre el suelo ferrálico y sobre óxidos de hierro mediante absorción de rayos X con energía de sincrotrón.
- Calibrar el modelo de complejación superficial CD-MUSIC para reproducir la carga superficial y la adsorción de fosfato sobre de goetita y ferrihidrita, óxidos de hierro que pueden ser utilizados como materiales de referencia.
- Calcular el área superficial reactiva de las muestras de suelo e interpretar la reactividad de fosfato en el suelo ferrálico mediante el empleo del modelo CD-MUSIC.
- Estudiar la adsorción de cromato, seleniato, molibdato y arseniato sobre los dos horizontes del suelo ferrálico e interpretar los resultados utilizando el modelo de complejación superficial CD-MUSIC. Comparar la reactividad de todos los aniones estudiados.

## Bibliografía

- Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., 2007. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma* 138, 12–19.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486.
- Antelo, J., Fiol, S., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., 2009. Copper adsorption on humic acid coated gibbsite: Comparison with single sorbent systems. *Environ. Chem.* 6, 535–543.
- Arai, Y., McBeath, M., Bargar, J. R., Joye, J., Davis, J. A., 2006. Uranyl adsorption and surface speciation at the imogolite-water interface: Self-consistent spectroscopic and surface complexation models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2492–2509.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds.), 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam.
- Boily, J.-F., Nilsson, N., Persson, P., Sjöberg, S., 2000. Benzenecarboxylate surface complexation at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)/water interface: I. A mechanistic description of pyromellitate surface complexes from the combined evidence of infrared spectroscopy, potentiometry, adsorption data, and surface complexation modeling. *Langmuir* 16, 5719–5729.
- Davis, J. A., James, R. O., Leckie, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* 63, 480–499.
- Devau, N., Cadre, E. L., Hinsinger, P., Jaillard, B., Gérard, F., 2009. Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: Experimental and mechanistic modelling approaches. *Appl. Geochem.* 24, 2163–2174.
- Devau, N., Hinsinger, P., Cadre, E. L., Colomb, B., Gérard, F., 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2980–2996.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Filius, J. D., Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 51–60.

- Gondar, D., Iglesias, A., López, R., Fiol, S., Antelo, J. M., Arce, F., 2006. Copper binding by peat fulvic and humic acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Chemosphere* 63, 82–88.
- Gustafsson, J. P., 2006. Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma* 136, 320–330.
- Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., van Riemsdijk, W. H., 2010. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 41–58.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The Charge Distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 301, 1–18.
- Hiemstra, T., Yong, H., van Riemsdijk, W. H., 1999. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides. *Langmuir* 15, 5942–5955.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite. *J. Hazard. Mater.* 183, 664–668.
- Kantar, C., Ikizoglu, G., Koleli, N., Kaya, O., 2009. Modeling Cd(II) adsorption to heterogeneous subsurface soils in the presence of citric acid using a semi-empirical surface complexation approach. *J. Contam. Hydrol.* 110, 100–109.
- Karamalidis, A., Dzombak, D., 2010. *Surface Complexation Modeling: Gibbsite*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Landry, C. J., Koretsky, C. M., Lund, T. J., Schaller, M., Das, S., 2009. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3723–3737.
- Lofts, S., Tipping, E., 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2609–2625.
- López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2011. Proton binding on untreated peat and acid-washed peat. *Geoderma* 164, 249–253.
- Lützenkirchen, J. (Ed.), 2006. *Surface Complexation Modelling*. Academic Press, Amsterdam.

- Lützenkirchen, J., Boily, J. F., Gunneriusson, L., Lövgren, L., Sjöberg, S., 2008. Protonation of different goethite surfaces—Unified models for  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NaCl}$  media. *J. Colloid Interface Sci.* 317, 155–165.
- Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Rev. Mineral. Geochem.* 49, 341–428.
- Pettibone, J. M., Cwiertny, D. M., Scherer, M., Grassian, V. H., 2008. Adsorption of organic acids on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation. *Langmuir* 24, 6659–6667.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1999. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3009–3015.
- Salazar-Camacho, C., Villalobos, M., 2010. Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behavior through a variable crystal face-Site density model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2257–2280.
- Schindler, P., Kamber, H. R., 1968. Acidity of silanol groups. *Helv. Chim. Acta* 51, 1781–1786.
- Schindler, P., Liechti, P., Westall, J., 1987. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Netherlands J. Agric. Sci.* 35, 219–230.
- Schindler, P. W., Gamsjäger, H., 1972. Acid-base reactions of the titanium dioxide (anatase)-water interface and the point of zero charge of titanium dioxide suspensions. *Kolloid Z.Z. Polymere* 250, 759–763.
- Serrano, S., O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., García-González, M. T., Garrido, F., 2009. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 543–558.
- Sherman, D. M., 2009. Surface complexation modeling: Mineral fluid equilibria at the molecular scale. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 181–205.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley, New York.
- Stumm, W., Furrer, G., Kunz, B., 1983. The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral phases. *Croat. Chem. Acta* 56, 593–611.

- Stumm, W., Hohl, H., Dalang, F., 1976. Interaction of metal-ions with hydrous oxide surfaces. *Croat. Chem. Acta* 48, 491–504.
- Stumm, W., Huang, C. P., Jenkins, S. R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223–45.
- Tadanier, C. J., Eick, M. J., 2002. Formulating the charge-distribution multisite surface complexation model using FITEQL. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1505–1517.
- Tipping, E., 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, Cambridge.
- van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Kinniburgh, D. G., Benedetti, M. F., Weng, L., 2006. Modeling the interactions between humics, ions, and mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7473–7480.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183, 515–527.
- Weerasooriya, R., Tobschall, H., Wijesekara, H., Arachchige, E., Pathirathne, K., 2003. On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere* 51, 1001–1013.
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Hiemstra, T., 2007. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength. *J. Colloid Interface Sci.* 314, 107–118.
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Hiemstra, T., 2008. Humic nanoparticles at the oxide-water interface: Interactions with phosphate ion adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8747–8752.
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Hiemstra, T., 2009. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: Experiments and modeling. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7198–7204.
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Hiemstra, T., 2006. Adsorption of humic substances on goethite: Comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7494–7500.
- Weng, L., Vega, F. A., van Riemsdijk, W. H., 2011. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8420–8428.



## Capítulo 2

# Caracterización de un suelo ferrálico y de óxidos minerales

*Los libros son como las semillas, pueden  
estar latentes durante siglos, pero  
también pueden dar fruto en el suelo  
más estéril.*

Carl Sagan

**RESUMEN:** A lo largo de este capítulo se describen las propiedades de los dos horizontes del suelo ferrálico y algunos óxidos minerales, así como sus características físico-químicas y las técnicas empleadas para su caracterización.

### 2.1. Introducción

Antes de llevar a cabo cualquier tipo de estudio relacionado con la reactividad en los horizontes de un suelo es necesario conocer su composición. El efecto que tienen los nutrientes y contaminantes sobre los microorganismos y plantas es fuertemente dependiente de su concentración en la disolución del suelo y, por lo tanto, dependiente de la interacción de estos compuestos con la fracción sólida del suelo y de las características físico-químicas de éste. Dicha interacción es un proceso complejo que implica a menudo más que una simple reacción de adsorción o intercambio iónico. Factores como el pH, la fuerza iónica, la presencia de otros iones o la composición del suelo afectan a la distribución de cationes y aniones entre las fases sólida y acuosa. Por ejemplo, dentro de los componentes sólidos del suelo, la materia orgánica representa entre un 0,5 y un 5 % en peso del horizonte

superficial de un suelo mineral, sin embargo su reactividad es tan alta que ejerce un gran efecto sobre las reacciones químicas del suelo, por lo que se hace necesario cuantificar su presencia. Lo mismo ocurre con los óxidos y arcillas minerales, ya que su mayor o menor concentración, así como su naturaleza amorfa o cristalina, van a influir de manera decisiva en la biodisponibilidad de nutrientes y contaminantes y, como consecuencia, en la fertilidad del suelo.

## 2.2. Origen y descripción del suelo ferrálico

El sistema natural de estudio se compone de dos muestras, correspondientes a dos horizontes de un suelo mineral de Brasil: un horizonte superficial, *Ap1*, y un horizonte más profundo, *Bw1*. El sufijo *p* indica que se trata de un horizonte que ha sufrido transformaciones antrópicas (*p=plow*, arar), mientras que el sufijo *w* se refiere a un horizonte de alteración en profundidad (*w=weathering*, meteorización). Las muestras proceden del estado de São Paulo, en la región sudeste de Brasil (figura 2.1). Se recogieron cerca de la carretera que comunica con Ribeirão Preto, municipio al noreste del estado, en las coordenadas 23°27'53"S 47°53'52"O. Ribeirão Preto es uno de los centros urbanos más importantes del interior del estado de São Paulo, teniendo como principal actividad económica el cultivo y la extracción de la caña de azúcar, actividad a la cual se dedica el suelo estudiado.



**Figura 2.1:** Procedencia de las muestras de suelo ferrálico.

Según la World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007) se puede clasificar este suelo como un *ferralsol*, también denominado *oxisol* según la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2010), ya que:

1. Posee un horizonte *ferrálico* (del latín *ferrum*, hierro, y *alumen*, alumbre), esto es, un horizonte subsuperficial resultado de una larga e intensa meteorización, con contenido en arcillas de baja actividad, y con una alta proporción de óxidos e hidróxidos minerales de Al, Fe, Mn, y Ti.
2. Puede poseer propiedades *géricas* (del griego *geraios*, viejo), es decir, un suelo mineral con una capacidad de intercambio catiónico (cation exchange capacity, CEC, suma de bases intercambiables más ácidos intercambiables) muy baja, menor de 1,5 cmol<sub>c</sub>/kg, o que posee un  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{agua}} \geq 0,1$ ).

Debido a estas características el comportamiento físico-químico de los suelos ferrálicos puede ser atípico. Dependiendo del pH, estos suelos pueden presentar una inversión de carga en el horizonte B, es decir, pasar de una capacidad de intercambio catiónico a una capacidad de intercambio aniónico (anion exchange capacity, AEC), y tener una reserva escasa de nutrientes. La fertilidad de los ferralsoles es pobre y la existencia de minerales meteorizables es limitada o nula, por lo que la retención de cationes por la fracción mineral del suelo es débil. Por tanto, su fertilidad dependerá del mantenimiento de los niveles naturales de materia orgánica.

Los ferralsoles son suelos generados mediante una vigorosa meteorización química, esto es, se forman mediante la adsorción de  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , ácidos orgánicos y agentes oxidantes o reductores que desestabilizan y promueven la liberación de cationes estructurales tales como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$  (Zachara y Westall, 1999). La profundidad del suelo puede variar entre 1 y 20 metros, y la profundidad de los horizontes A+B suele comprender entre 3 y 10 metros, con una distribución mineralógica compuesta fundamentalmente por caolinita y óxidos de Fe y Al (Schaefer et al., 2008). Los suelos de estas características son muy homogéneos en color, textura, estructura y mineralogía a lo largo de todo el perfil, por lo que resulta complicado distinguir el horizonte B, que presenta transiciones graduales y difusas entre los subhorizontes (figura 2.2).

La formación de los suelos ferrálicos se produce bajo condiciones climáticas que favorecen tanto la percolación como la meteorización intensa. Estas condiciones son comunes en regiones húmedas con temperaturas cálidas, típicas de un clima tropical o subtropical. La mayor parte de los suelos ferrálicos se encuentran, por tanto, distribuidos por los trópicos húmedos de América del Sur, principalmente Brasil, y en algunas regiones de África y sudeste de Asia (figura 2.3).

La mayoría de los suelos ferrálicos se caracterizan por presentar una gran profundidad, buena permeabilidad y una microestructura estable, lo que los hace menos susceptibles a la erosión en comparación con la mayoría de suelos tropicales intensamente meteorizados. Este tipo de suelos son fácilmente desmenuzables y



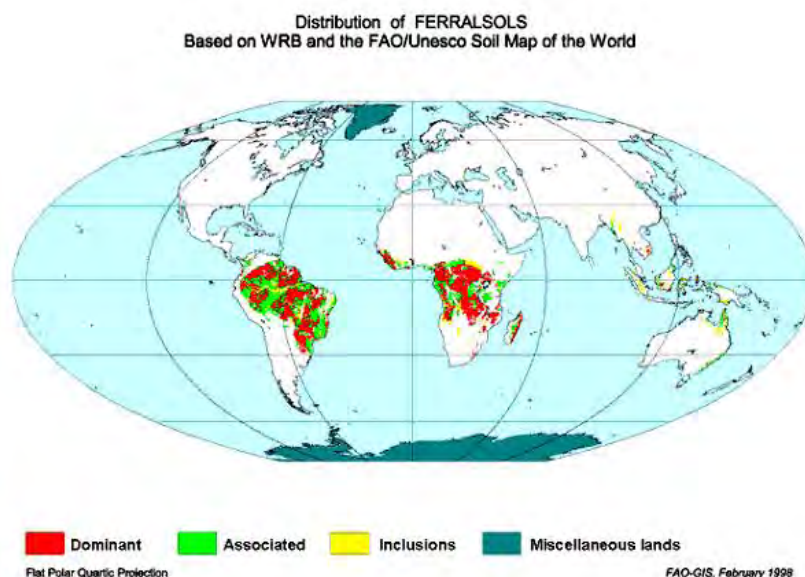
**Figura 2.2:** Perfil característico de un ferralsol.

sencillos de trabajar, lo que facilita la mecanización. Debido a que son muy porosos, con una CEC baja y con un buen drenaje, pueden aparecer problemas de lixiviación de ciertos nutrientes (como el K, Ca, Mg).

Por otra parte, los ferralsoles son suelos con una fuerte retención de fósforo, sobre todo aquellos suelos que poseen un alto contenido en gibsita y óxidos de hierro (Vidal Torrado y Cooper, 2008). Esta propiedad puede ser un problema debido a que el fósforo deja de estar disponible como nutriente para que pueda ser aprovechado por microorganismos y plantas (Eberhardt et al., 2008). Sin embargo, la misma propiedad los hace adecuados a la hora de evitar una posible eutrofización de las aguas en procesos de lixiviación de fósforo (Delgado, 2006; van Rotterdam et al., 2009).

### 2.3. Materiales de referencia

Para enfrentarse al estudio de un suelo y debido a su complejidad y heterogeneidad, a menudo se tienen en cuenta algunas aproximaciones. Entre ellas se encuentra la denominada aditividad de componentes (component additivity, CA), empleada generalmente para estudiar las interacciones que se producen en las interfases de



**Figura 2.3:** Distribución de ferralsoles en el mundo (FAO, 1998).

sistemas complejos como suelos y sedimentos mediante modelos de adsorción. Los fundamentos de esta aproximación se basan en considerar el sistema como un ensamblaje complejo formado por distintas fases individuales y utilizar los parámetros obtenidos para estudiar la reactividad del conjunto. De esta forma, usando los parámetros obtenidos para las fases minerales de referencia (o fases orgánicas) junto con los resultados de la caracterización del sistema heterogéneo se predecirá el comportamiento de este último (Davis et al., 1998).

Para aplicar la aproximación de la aditividad de componentes al suelo ferrálico, primero es necesario seleccionar los materiales de referencia que se van a emplear. Entre los componentes principales y más reactivos de la fracción mineral de los ferralsoles se encuentran los óxidos de hierro y aluminio (Schaefer et al., 2008). Parece lógico, por tanto, seleccionar algunos de estos óxidos puros presentes en el suelo para llevar a cabo los estudios posteriores de reactividad.

Se describirán a continuación algunos de los óxidos de referencia que pueden ser escogidos para llevar a cabo dicha aproximación.

### 2.3.1. Óxidos de hierro y aluminio

Los óxidos de hierro, término de conveniencia en el que se suelen englobar óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos, proceden en último término de la liberación y oxidación del hierro presente en las rocas magmáticas. Normalmente se encuentran dispersos en el suelo en forma de pequeñas partículas de cristalinidad variable y, en algunos casos, recubriendo arcillas minerales o asociados a materia orgánica

(Kaiser y Guggenberger, 2003). Por otra parte, el aluminio es un elemento frecuente en suelos y sedimentos, encontrándose asociado tanto a silicatos como óxidos.

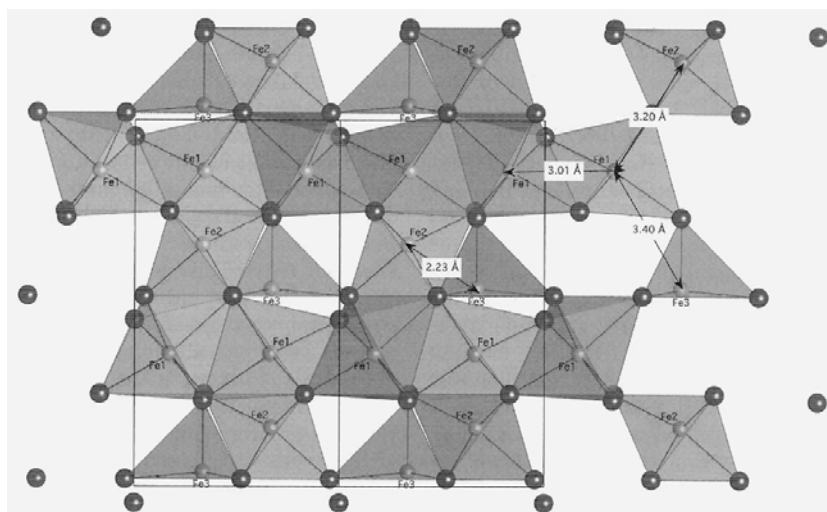
Goetita, ferrihidrita, hematita y gibsita fueron los materiales de referencia elegidos como posibles sistemas modelo para describir las propiedades del suelo ferrálico. Algunas de las características más importantes de cada uno de ellos se citan a continuación.

### 2.3.1.1. Ferrihidrita

La ferrihidrita, denominada también óxido de hierro hidratado, es un oxihidróxido de hierro con un tamaño de partícula menor a los 10 nm. Es pobremente cristalina y puede tener un orden estructural variable. Basándose en el espectro de difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD) se pueden distinguir dos tipos de ferrihidrita. Una de ellas es la llamada ferrihidrita de 2 líneas y otra la ferrihidrita de 6 líneas, dependiendo del número de bandas que aparecen en el difractograma a medida que se incrementa el orden. La mayoría de los estudios realizados con ferrihidrita se ha centrado en tratar de descifrar su estructura y composición. La estructura propuesta recientemente por Michel et al. (2007) se basa en la existencia de Fe coordinado octaédrica y tetraédricamente (figura 2.4), si bien este hecho sigue siendo hoy en día motivo de discusión (Rancourt y Meunier, 2008; Michel et al., 2010; Manceau, 2010; Maillot et al., 2011).

Aunque ningún modelo estructural propuesto para la ferrihidrita es completamente irrefutable, existe un consenso en el hecho de que el también denominado “hidróxido de hierro amorfo” no es tan amorfo. Normalmente existe un cierto grado de cristalinidad detectable mediante XRD. Sin embargo, el término de hidróxido de hierro amorfo se sigue empleando en la bibliografía como sinónimo de ferrihidrita de 2 líneas. La morfología de este tipo de ferrihidrita resulta muy complicada de determinar debido al pequeño tamaño de partícula, del orden de unos pocos nanómetros, y a su tendencia a la agregación y superposición (Janney et al., 2000). Se puede considerar la ferrihidrita como un nanomineral, lo que le confiere características especiales. Su tamaño nanométrico puede producir una reactividad química distinta, diferente estabilidad o propiedades magnéticas especiales en comparación con las moléculas o los materiales de mayor tamaño de partícula (Maurice, 2009).

Se sintetizó ferrihidrita de 2 líneas mediante una ligera modificación del método propuesto por Cornell y Schwertmann (1996), que consiste en la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  a pH alcalino. Se utilizó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como fuente de hierro, para preparar una disolución 0,1 M sobre la que se añadió NaOH 5 M hasta alcanzar un pH de 7–8. A medida que se añadió NaOH se va formando un precipitado marrón parduzco de ferrihidrita. Se deben añadir con precaución los últimos mL de NaOH ya que el pH varía muy bruscamente. Este procedimiento debe realizarse en todo momento con burbujeo de  $\text{N}_2$ , tanto en la suspensión como en la disolución de NaOH, para evitar la contaminación por parte del  $\text{CO}_2$  y en agitación constante.



**Figura 2.4:** Esquema de la estructura de la ferrihidrita.

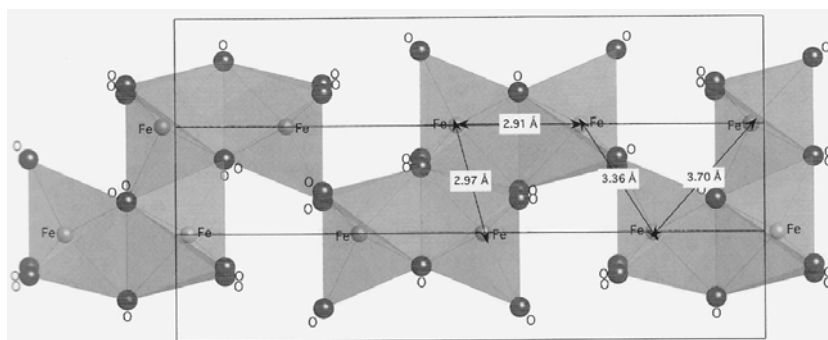
La suspensión así formada se envejece durante 18–24 h a 25°C (Gustafsson, 2003), aumentando de esta forma la cristalinidad. Posteriormente, y para eliminar los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{OH}^-$ , se lava el precipitado mediante diálisis usando bolsas de celulosa y renovando el agua diariamente hasta que la conductividad eléctrica sea constante e inferior a  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . A continuación, el producto obtenido se congela y liofiliza y el sólido conseguido se homogeneiza en un mortero, hasta obtener un polvo fino.

Todo el material de laboratorio empleado en la síntesis fue de polietileno para evitar la posible contaminación por parte de los silicatos del vidrio, ya que estos se adsorben en los óxidos modificando sus propiedades (Jordan et al., 2007).

### 2.3.1.2. Hematita

La hematita es un óxido de hierro de fórmula  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se trata del óxido de hierro más antiguo que se conoce y cuyo nombre proviene del griego *haima* (sangre), debido a su color rojizo. Cristaliza normalmente en el sistema hexagonal, pudiendo en ocasiones ser romboédrico y su estructura consta de  $\text{O}^{2-}$  con empaquetamiento hexagonal compacto y los átomos de hierro se disponen ocupando dos tercios de los huecos octaédricos. Los  $\text{O}^{2-}$  están parcialmente sustituidos por  $\text{OH}^-$ , por lo que existirán vacantes de hierro para compensar la carga (figura 2.5).

Las condiciones de síntesis, tales como temperatura, pH o velocidad de adición de base, influyen tanto en la morfología como en el tamaño y, por consiguiente, en la estructura de la hematita (Schudel et al., 1997). La hematita se obtuvo mediante una modificación del método propuesto por Schwertmann y Cornell (1991), que conduce a la formación de partículas de hematita en forma de láminas hexagonales. Se trata de una transformación hidrotermal a partir del gel de hidróxido de hierro,



**Figura 2.5:** Esquema de la estructura de la hematita.

del mismo modo que se obtuvo la ferrihidrita, envejeciendo dicho precipitado amorfo a una temperatura determinada. La transformación de ferrihidrita de 2 líneas a hematita se lleva a cabo mediante procesos de deshidratación y reordenamiento (Cornell y Schwertmann, 1996). Esta transformación implica una diferenciación en el tamaño de partícula, pasando de unos pocos nanómetros de las partículas de ferrihidrita al orden de micras de los cristales de hematita.

A una disolución 0,25 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se le añade NaOH 5 M con burbujeo de  $\text{N}_2$  tanto en la disolución de NaOH como en la de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , para evitar la carbonatación, ajustando con cuidado el pH a un valor de 7–8. Se agita durante unos diez minutos a temperatura ambiente y se forma así una suspensión de ferrihidrita, que se envejecerá a  $98^\circ\text{C}$  durante 7 días para transformarla en hematita (Aschauer et al., 2008). Este proceso se lleva a cabo en botes de teflón Nalgene de 250 mL. El precipitado obtenido, de color rojo intenso, se dializa durante 12 días (Christl y Kretzschmar, 2001) y posteriormente se liofiliza. Al igual que con la ferrihidrita, se homogeneiza el sólido en un mortero para conseguir un polvo fino de hematita.

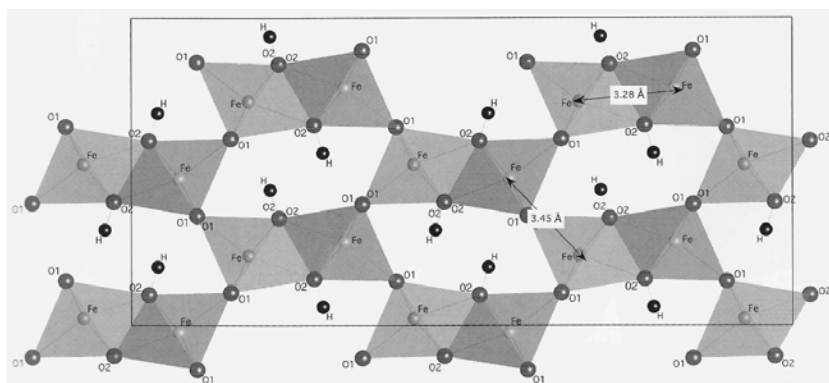
### 2.3.1.3. Goetita

La goetita es un oxihidróxido de hierro ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) que se forma por meteorización de otros minerales ricos en hierro. Debido a su gran estabilidad termodinámica es uno de los minerales de hierro más abundantes en los suelos. Presenta un color amarillo cuando está en forma pulverulenta y es el pigmento característico de los ocreos empleados desde la prehistoria.

La estructura cristalina de la goetita consiste en una red con empaquetamiento cúbico compacto de aniones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  con átomos de Fe ocupando la mitad de los huecos octaédricos de cada una de las capas. Cada uno de los átomos de Fe está rodeado por tres  $\text{O}^{2-}$  y tres  $\text{OH}^-$  formando un octaedro  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ . La goetita puede manifestar multitud de formas y tamaños, si bien existe una morfología principal que es la acicular.

El mecanismo de formación de la goetita consiste en la hidrólisis y desprotonación del  $\text{Fe}^{3+}$  en disolución seguido de un proceso de nucleación y cristalización.





**Figura 2.6:** Esquema de la estructura de la goetita.

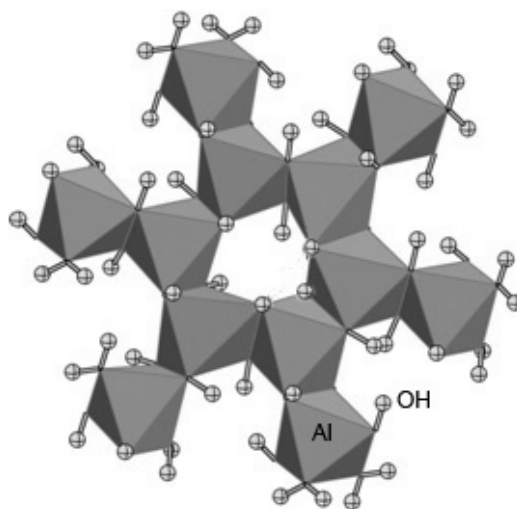
Se han propuesto diferentes métodos de síntesis, la mayoría de ellos basados en el propuesto por Atkinson et al. (1967), y las diferentes condiciones experimentales utilizadas conducen a goetitas con diferente área superficial específica y distinta morfología.

La muestra de goetita fue preparada a partir de una disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M neutralizada con un exceso de NaOH 5 M hasta alcanzar un valor de pH entre 12 y 13 (Iglesias et al., 2010). De esta forma se obtuvo una suspensión de un óxido de hierro amorfo. Mientras se realizaban las adiciones se mantuvo agitación constante en la disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y se burbujeó  $\text{N}_2$  tanto en la suspensión formada como en la disolución de NaOH 5 M. A continuación, la suspensión obtenida se envejeció a  $60^\circ\text{C}$  durante 72 horas, de modo que la suspensión de ferrihidrita se transformó en un precipitado compacto de goetita. Dicho precipitado se enfrió a temperatura ambiente y se dializó para posteriormente congelarlo, liofilizarlo y homogeneizarlo hasta conseguir el sólido en polvo.

#### 2.3.1.4. Gibbsita

La composición química de la gibbsite es  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . La gibbsite está formada por unidades octaédricas de Al en las que cada átomo de Al está rodeado por seis  $\text{OH}^-$ . Un tercio de los huecos octaédricos están vacantes para permitir la neutralidad de carga (figura 2.7). Las láminas se encuentran unidas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo. La gibbsite es un componente importante de la mena de aluminio formado a partir de la meteorización de aluminosilicatos, particularmente en zonas con clima tropical. Tiende a ser insoluble a valores de pH neutros, pero su solubilidad se incrementa tanto a valores de pH extremos (Nordstrom y Muñoz, 1986).

La síntesis de gibbsite fue realizada a partir del procedimiento llevado a cabo por Manning y Goldberg (1996). Consiste en la adición de NaOH 4 M a una disolución de  $\text{AlCl}_3$  1 M bajo agitación continua y burbujeando  $\text{N}_2$  hasta alcanzar un pH de



**Figura 2.7:** Esquema de la estructura de la gibsita.

4,6. La suspensión de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenida fue envejecida a  $70^\circ\text{C}$  durante 2 horas, enfriada a temperatura ambiente y dializada (Antelo et al., 2009). Posteriormente, la suspensión fue congelada y liofilizada para conseguir el sólido en polvo. Este procedimiento permite obtener una gibsita bien cristalizada con una forma hexagonal, típica de este compuesto.

## 2.4. Caracterización

Las propiedades físico-químicas de los suelos determinan, en gran medida, la capacidad para muchos de sus usos. Las condiciones físicas y químicas influirán de manera importante en la interacción de nutrientes y contaminantes con los componentes del suelo, esto es, en su biodisponibilidad. Entre estas propiedades se encuentran la composición mineralógica, pH, CEC, porcentaje de C, etc. Para llevar a cabo la caracterización se emplearon diversas técnicas y métodos, como potenciometría, microscopía electrónica, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, absorción de rayos X con energía de sincrotrón y se realizaron extracciones selectivas. En este apartado se hará referencia a todas estas técnicas y se analizará la información que se puede extraer de ellas, a excepción de la absorción de rayos X, a la que se dedicará un capítulo completo.

### 2.4.1. Caracterización físico-química

Los análisis se realizaron con las muestras previamente secas al aire y separada la fracción gruesa del suelo de la tierra fina con una tamiz de 2 mm. Las muestras

se almacenaron en bolsas y botes de plástico hasta su análisis. La metodología empleada para llevar a cabo el presente trabajo fue la siguiente:

**pH:** Se determinaron los valores de pH en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KCl}$  0,1 M con una relación muestra:disolución de 1:2,5 (Gutián y Carballas, 1976).

**Extracciones selectivas de Al y Fe:** se realizaron dos tipos de extracciones para determinar el Fe y Al asociados a óxidos amorfos y también el Fe y Al totales, es decir, asociados a óxidos cristalinos y amorfos. De esta forma, por diferencia se puede calcular la proporción de Fe y Al ligada a los compuestos cristalinos (Parfitt y Childs, 1988; Karlton et al., 2000).

1. *Extracción con ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)* (Mehra y Jackson, 1960): Se considera que es capaz de solubilizar óxidos cristalinos de Fe y Al, así como los compuestos inorgánicos no cristalinos y la fracción asociada a la materia orgánica. Es una buena estimación de la cantidad de Fe y Al total.
2. *Extracción con oxalato amónico 0,2 M tamponado a pH 3* (McKeague y Day, 1966; Roden y Zachara, 1996): El extractante es una mezcla de oxalato amónico 0,2 M  $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  y ácido oxálico  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  en proporción 1:0,75 cuyo poder complejante permite la extracción de formas de Al y Fe ligadas a óxidos amorfos, óxidos hidratados, aluminosilicatos no cristalinos y a la materia orgánica.

**Capacidad de intercambio de cationes (CEC):** se determinó a partir del método descrito por Peech et al. (1947). Consiste en la utilización del  $\text{NH}_4^+$  como catión desplazante en una disolución no tamponada, con el fin de mantener las condiciones de pH lo más próximas a las naturales. Los cationes de cambio ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) se determinaron mediante espectrometría de masas de plasma acoplado (inductively coupled plasma, ICP).

Los resultados de los análisis físicoquímicos que se realizaron a las muestras de suelo aparecen reflejados en la tabla 2.1.

### 2.4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es un método para determinar el ordenamiento de los átomos en un sólido cristalino basado en la dispersión de rayos X por los electrones asociados a los átomos de dicho sólido. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales que poseen una estructura cristalográfica definida.

La técnica de XRD implica la interacción de la radiación electromagnética de longitud de onda,  $\lambda$ , de alrededor de 0,1 nm con los átomos del sólido. Debido a que las distancias interatómicas en una estructura cristalina son del mismo orden

**Tabla 2.1:** Propiedades físico-químicas del suelo ferrálico. Los subíndices *o* y *d* representan las extracciones con oxalato y DCB, respectivamente.

	Ap1	Bw1	Método/Ref.
profundidad (cm)	0-15	136-200	-
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	5,5	6,2	Guitián y Carballas (1976)
pH <sub>KCl</sub>	5,1	6,5	Guitián y Carballas (1976)
CEC (cmol <sub>c</sub> /kg)	8,52	1,87	Peech et al. (1947)
Ca (cmol <sub>c</sub> /kg)	4,33	0,27	
Mg (cmol <sub>c</sub> /kg)	1,38	0,17	
Na (cmol <sub>c</sub> /kg)	0,05	0,05	
K (cmol <sub>c</sub> /kg)	0,17	0,07	
Al (cmol <sub>c</sub> /kg)	0,03	0,04	
Fe (cmol <sub>c</sub> /kg)	0,01	0,02	
C <sub>orgánico</sub> (%)	1,5	0,5	
Arcillas (%)	35	1	
Fe <sub>o</sub> (mmol/kg)	90	120	McKeague y Day (1966)
Al <sub>o</sub> (mmol/kg)	138	132	McKeague y Day (1966)
Fe <sub>d</sub> (mmol/kg)	2325	2558	Mehra y Jackson (1960)
Al <sub>d</sub> (mmol/kg)	281	285	Mehra y Jackson (1960)

de magnitud que la longitud de onda de difracción, los cristales pueden difractar. La distancia entre planos de átomos es característica para cada especie cristalina.

La técnica de XRD nos permite identificar los componentes minerales mediante un análisis de los difractogramas, en los que se representa la intensidad de difracción frente al ángulo de Bragg,  $\theta$ . Este ángulo está relacionado con un número entero ( $n$ ), la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y el espaciado entre planos cristalinos ( $d$ ) mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

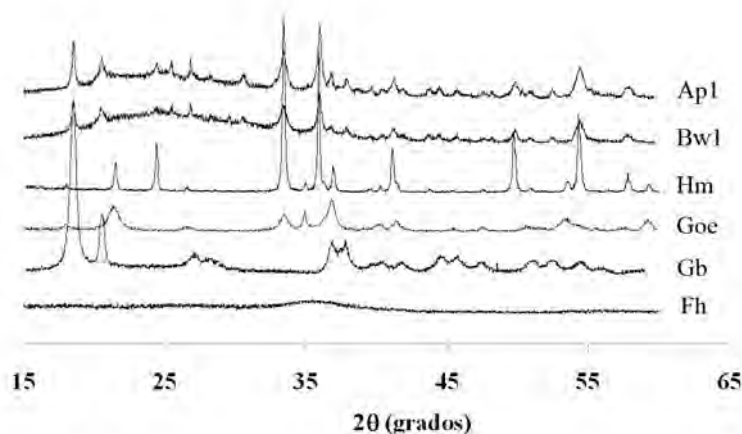
La intensidad de un máximo de difracción está relacionada con el número de planos de difracción en la muestra. Los principales factores que afectan a la intensidad de difracción son, además de la concentración de las especies, el tamaño de partícula, las imperfecciones cristalinas, la composición química, la orientación del cristal y la presencia de sustancias amorfas (Whittig y Allardice, 1986).

La interpretación cualitativa de un difractograma consiste en la identificación de las especies cristalinas a partir de los máximos de difracción obtenidos para la muestra. Dicha identificación se lleva a cabo mediante comparación directa del difractograma de la muestra con difractogramas patrones obtenidos a partir de minerales conocidos (Antelo, 2004). Los difractogramas de rayos X de un suelo pueden mostrar varios de los máximos esperados para componentes individuales, sin embargo no siempre es fácil distinguir todos los compuestos presentes. Parte del

motivo puede ser la escasa cristalinidad de la fracción arcilla o de óxidos amorfos, lo cual produce un ensanchamiento de los picos. Algunos picos debidos a partículas de óxidos o arcillas pueden superponerse o quedar ocultos (Snyder y Jenkins, 1996).

Los óxidos de hierro y aluminio, incluso en baja concentración, van a determinar en gran medida las propiedades del suelo, influyendo en la biodisponibilidad de nutrientes y contaminantes (Fontes y Weed, 1996), por lo que su identificación y cuantificación es importante para los estudios de reactividad que se llevarán a cabo. La técnica de XRD se empleó en el presente trabajo para identificar, mediante el estudio de los difractogramas, los componentes minerales en las muestras de referencia y para verificar la mineralogía y el orden cristalino del suelo ferrálico que posteriormente se utilizará en los experimentos de adsorción.

Todos los difractogramas fueron obtenidos en la unidad de difracción de rayos X de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela, obtenidos mediante un difractómetro Philips PW1710 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  haciendo un barrido en pasos de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) y con un tiempo de 5 segundos por paso. Posteriormente, los resultados se compararon con los que posee la base de datos del Servicio General para distintos óxidos de hierro y aluminio. Los espectros de XRD de los horizontes Ap1 y Bw1 se compararon con los obtenidos para los óxidos de hierro y aluminio utilizados en el presente estudio como materiales de referencia.



**Figura 2.8:** Comparación de los difractogramas de ferrihidrita (Fh), hematita (Hm), gibsita (Gb) y goetita (Goe) con los de las muestras de los dos horizontes del suelo ferrálico.

La hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y la gibsita,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , son un óxido de hierro y un hidróxido de aluminio abundantes en los ferralsoles. En este tipo de suelos suele aparecer cierta cantidad de maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , un óxido de hierro con propiedades magnéticas menos estable termodinámicamente que su homóloga hematita.

El difractograma de hematita presenta máximos de difracción típicos para este tipo de compuesto y es similar al obtenido en otros trabajos (Cornell y Schwertmann, 1996; Jarlbring et al., 2005). Se pueden observar también los difractogramas de goetita con los máximos de difracción característicos para este mineral (Iglesias et al., 2010) y gibsita (Antelo et al., 2009), en comparación con los dos horizontes del suelo (figura 2.8).

Analizando los difractogramas de los dos horizontes (figura 2.8) se puede comprobar que presentan bastantes similitudes. En ambos casos se observa la presencia de hematita, maghemita y gibsita, minerales típicos de este tipo de suelos fuertemente meteorizados (Schaefer et al., 2008). Es frecuente que los ferralsoles contengan cantidades variables de goetita ( $\alpha$ -FeOOH), de hecho, la distinta gama de color que presentan estos suelos (rojo, marrón o amarillo) es debida a las distintas proporciones de hematita y goetita. Si las condiciones ambientales del suelo son favorables también es posible encontrar ferrihidrita, un nanomineral de hierro pobremente cristalino y relativamente abundante, aunque difícil de distinguir en sistemas naturales mediante XRD. En el difractograma de la ferrihidrita se pueden observar normalmente las dos bandas características para este tipo de mineral (Janney et al., 2000), aunque en el difractograma del presente trabajo únicamente se aprecia la primera banda a  $\sim 35$  grados ( $2\theta$ ) y la segunda banda a  $\sim 60$  grados ( $2\theta$ ) queda fuera de escala. Se puede observar que se trata de un compuesto amorfo, con picos más anchos debido a la baja cristalinidad del óxido, además de al pequeño tamaño de los cristales. También es frecuente la existencia de caolinita en ferralsoles, aunque no se distingue en los difractogramas del suelo. La caolinita es un mineral compuesto por capas en las que existen tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidas a octaedros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Brigatti et al., 2006).

### 2.4.3. Fluorescencia de rayos X

#### 2.4.3.1. Espectrómetro de rayos X

Los espectros de rayos X característicos se obtienen cuando se irradia una muestra con un haz de radiación X de longitud de onda suficientemente corta. Las intensidades de los rayos X fluorescentes resultantes son casi 1000 veces más bajas que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa con electrones (Ginder-Vogel y Sparks, 2010). Este método de fluorescencia requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, de unos detectores muy sensibles y de sistemas ópticos de rayos X adecuados.

Cuando se irradia con un haz de rayos X una muestra de composición desconocida, esta emitirá las radiaciones características de los elementos que la componen. Si se identifica la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, se podrá conocer los elementos que componen la muestra, y si se miden sus intensidades, se podrán conocer sus respectivas concentraciones.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence, XRF) de dispersión de energías surge de la utilización de semiconductores, principalmente de silicio y litio, como detectores de los rayos X. La relativamente elevada resolución de estos (entre 160–180 eV) permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticas en función de la diferencia entre sus energías, de modo que el propio detector actúa como agente separador. En este caso, el detector recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente, el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. El valor que se obtiene es el contenido total, sin tener en cuenta su estado químico (oxidación, enlaces, cristalinidad).

Entre las ventajas de la fluorescencia de rayos X destaca que su campo de aplicación incluye todos los elementos de número atómico mayor que 4. Su simplicidad reside en que el espectro de emisión de rayos X es muy sencillo de obtener y de interpretar, puesto que la posición de las líneas no depende del tipo de compuesto del elemento a analizar ni del estado físico que presente la muestra. Las interferencias espectrales son relativamente poco frecuentes, aunque hay que considerar los posibles efectos de matriz que pueden suponer efectos de absorción y de refuerzo de las líneas analíticas.

Los análisis se llevaron a cabo en los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela con dos espectrómetros de fluorescencia de rayos X de emisión de energía. Constan de un generador de rayos X con ánodos primarios de Mo y Ag (éste con ánodos secundarios de pirografito y hierro acoplados). Los detectores multielementales son semiconductores de Si(Li) refrigerados en N<sub>2</sub> líquido. Se determinan con ánodo secundario de pirografito los elementos químicos Al y Si, con el ánodo secundario de hierro los elementos Ca y Ti y para el resto de elementos (Fe y Mn) se usa un ánodo de molibdeno. El tiempo de medida es de 5 a 10 minutos, según el tipo de determinación. Para la cuantificación de las concentraciones se realizaron calibraciones previas con materiales de referencia certificados.

**Tabla 2.2:** Composición de las muestras de suelo ferrálico determinada mediante fluorescencia de rayos X.

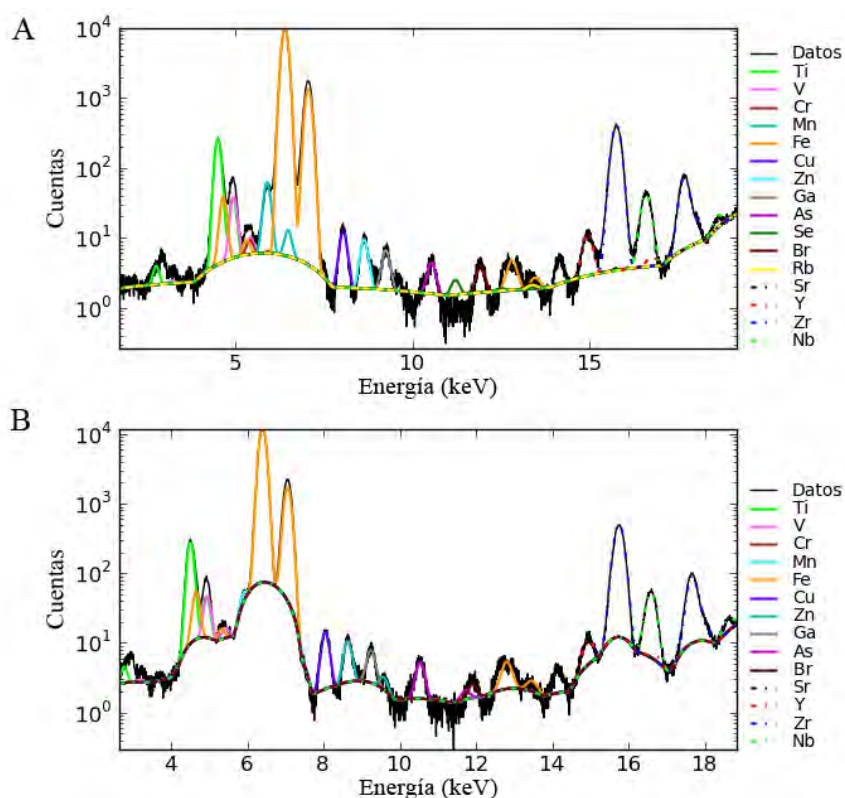
(g/kg)	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
<b>Ap1</b>	94	33	1,5	44	1,2	193
<b>Bw1</b>	102	23	0,2	47	0,9	209

En la tabla 2.2 se recogen los resultados de la XRF para los dos horizontes del suelo ferrálico. Se observa una alta concentración de hierro y aluminio, siendo mayor la concentración de estos elementos en el horizonte más profundo, lo que concuerda con lo esperado según las extracciones selectivas (tabla 2.1). Existe una presencia importante de titanio, cuyos óxidos minerales están implicados en procesos de adsorción de cationes y aniones. (Bourikas et al., 2001; Dutta et al., 2004; Ridley et al., 2009; Bouby et al., 2010)

### 2.4.3.2. Fluorescencia de rayos X con energía de sincrotrón

Cuando se utiliza un sincrotrón como fuente de energía de rayos X, el haz se encuentra más focalizado y es más intenso que el de los tubos de rayos X convencionales, lo que permite obtener una sensibilidad mucho mayor para detectar elementos presentes en concentraciones muy bajas (Pérez-López et al., 2011). Esta técnica se ha convertido en una de las más utilizadas para determinar la composición y distribución elemental en muestras como minerales, suelos o sedimentos. La energía de sincrotrón y su utilización para el análisis de la especiación superficial en suelos y óxidos minerales se explicará con más detalle en el capítulo 3.

Las medidas se llevaron a cabo en la línea BM25A del European Synchrotron Radiation Facility en Grenoble (ESRF, Francia). Esta línea posee un monocromador de Si que permite ajustar la energía en el intervalo de 5–45 keV para conseguir unas condiciones óptimas de excitación de los elementos presentes en las muestras. La energía de excitación en este experimento se fijó a 20 keV y el haz se focalizó en un área de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ . Para tratar los datos del espectro de XRF se usó el software PyMCA (Solé et al., 2007). Los resultados se muestran en la figura 2.9.



**Figura 2.9:** Elementos detectados mediante fluorescencia de rayos X con energía de sincrotrón. (A) Horizonte Ap1 y (B) Horizonte Bw1.



Los dos picos de mayor intensidad que aparecen en la zona del espectro situada en torno a los 7 keV quedan perfectamente definidos si se introduce el hierro como elemento constituyente en la base de datos del software de ajuste del espectro. A valores de energía cercanos a 5 keV aparecen con cierta intensidad los picos de titanio, mientras que en torno a 12 keV se observa un pico debido al arsénico. Esta presencia de arsénico en las muestras se podría atribuir a una contaminación antropogénica o a la existencia de minerales que contienen este elemento, como la escorodita ( $\text{FeAsO}_4$ ) o la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), si bien atendiendo a la intensidad del pico su concentración será muy baja.

#### 2.4.4. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM) es una de las técnicas más empleadas para la toma de imágenes de superficies sólidas. La resolución se encuentra normalmente en torno a la escala micrométrica, aunque algunos aparatos pueden alcanzar una resolución nanométrica. Con las imágenes obtenidas se pueden llegar a conocer la morfología y la topografía superficial de las muestras.

El SEM emplea un haz electrónico focalizado para hacer un barrido de la muestra con una energía que va desde cientos de eV hasta keV. El haz de electrones se concentra mediante una o dos lentes convergentes para conseguir un tamaño de haz entre 0,4 y 5 nm. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. El intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra produce una emisión de electrones y radiación electromagnética, que se detecta para producir la imagen.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia.

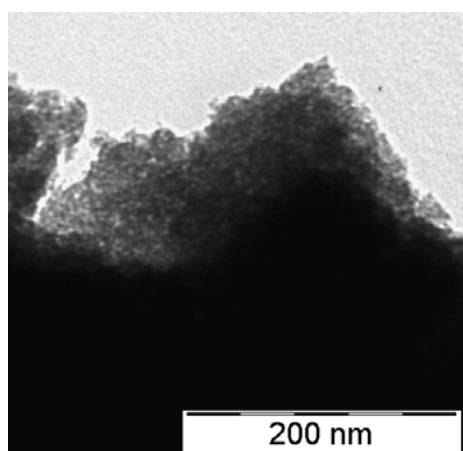
Finalmente, los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración mediante un detector de energía dispersada (electron dispersive spectroscopy, EDS). Cuando una haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes y se libera energía debido a saltos electrónicos. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía, se obtiene un espectro de rayos X constituido por una serie de picos de intensidad variable a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (rayos X continuos).

La microscopía de transmisión electrónica (transmission electron microscopy, TEM) se basa en los mismos principios que el microscopio óptico, pero, al igual que ocurre en SEM, en lugar de luz se usan electrones. La resolución de un microscopio óptico tiene la limitación de la longitud de onda de la luz, mientras que con los electrones podemos alcanzar resoluciones desde nm a Å. Por este motivo, el TEM es una herramienta imprescindible en el estudio de minerales, bacterias y otras muestras medioambientales.

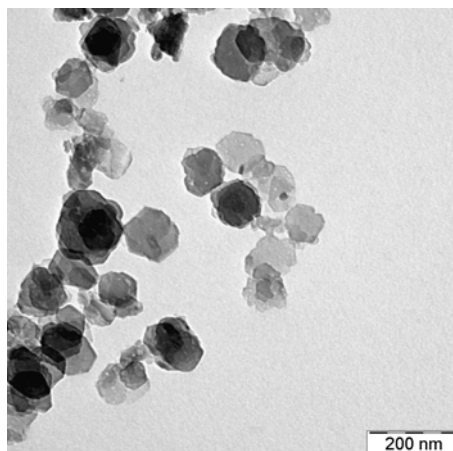
Los electrones se concentran mediante lentes electromagnéticas en un haz fino, pasando a través de la muestra. Los materiales más densos dispersan los electrones, de tal forma que no atraviesan la muestra para producir la imagen. Cuando el material es menos denso permite que lo atraviesen más electrones. Después de atravesar la muestra, los electrones que no han sido dispersados chocan con una pantalla fluorescente produciendo una imagen ensombrecida, estando la mayor o menor oscuridad relacionada con la densidad del material.

Algunos TEM de última generación tienen capacidad para hacer estudios con una resolución subnanométrica (Wigginton et al., 2007). Al igual que ocurría en el SEM, los TEM acoplados a EDS permiten cuantificar la composición de un área de pocos nanómetros mediante el análisis de los rayos X producidos (Rick y Arai, 2011).

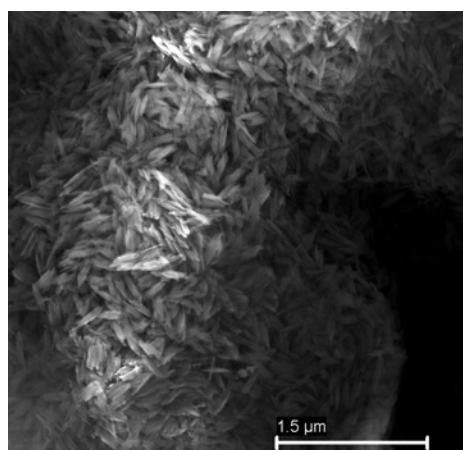
Se obtuvieron las imágenes tanto de los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio como del suelo ferrálico en los Servicios Generales de la USC con un microscopio electrónico de transmisión Philips CM y un microscopio de barrido FESEM Zeiss Ultra Plus (figura 2.10). En la imagen de la ferrihidrita se pueden observar las nanopartículas, siendo imposible dilucidar la forma de un único cristal debido a que están fuertemente agregados. Esta agregación puede ser debida al envejecimiento que se lleva a cabo en la síntesis, que provoca una fusión gradual de las partículas (Burleson y Penn, 2006). El tamaño de la ferrihidrita, 1–5 nm, es característico de este óxido mineral (Janney et al., 2000). En cambio, en la hematita se puede apreciar una forma laminar de las partículas, cuyos cristales tienen además una estructura hexagonal y con un tamaño  $\sim 120$  nm, muy superior a los de ferrihidrita. Esta morfología es debida al tipo de síntesis que se llevó a cabo (Schwertmann y Cornell, 1991). La gibsita posee unas partículas con forma pseudo hexagonal con un



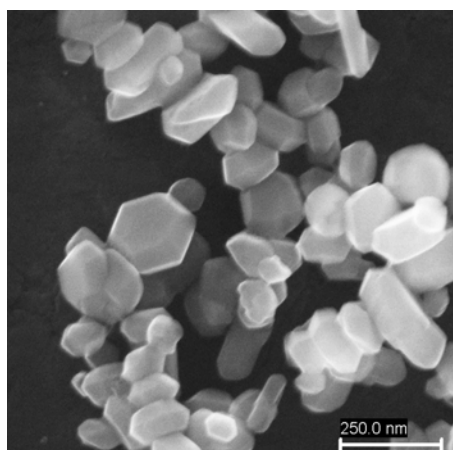
(a) Imagen TEM de ferrihidrita



(b) Imagen TEM de partículas de gibsita



(c) Imagen SEM de goetita

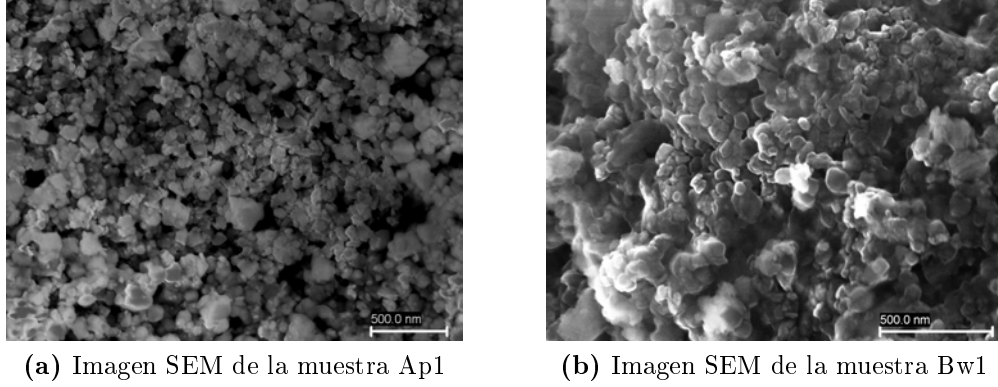


(d) Imagen SEM de hematita

**Figura 2.10:** Imágenes del microscopio electrónico de los materiales de referencia

tamaño  $\sim 160$  nm, mientras que la goetita está formada por partículas de tamaño  $\sim 120$  nm con una estructura acicular (Antelo, 2004).

Las imágenes de las muestras de suelo ferrálico se muestran en la figura 2.11. Se observa un aspecto similar en las partículas de ambas muestras, con la formación de aglomerados y la existencia de bastante variabilidad en el tamaño de las partículas. Además, no se aprecia una morfología definida en las partículas de suelo, al contrario que sucedía en los óxidos cristalinos, lo que pone de manifiesto la heterogeneidad del mismo. Al realizar una distribución de tamaños se obtiene una media de 45 nm para la muestra Ap1 y 60 nm para la muestra Bw1, tamaños típicos de goetitas sintéticas (Kosmulski et al., 2004).



**Figura 2.11:** Imágenes del microscopio electrónico de las muestras del suelo ferrálico

#### 2.4.5. Área superficial reactiva

Es el área por unidad de masa del material y se suele expresar normalmente en  $\text{m}^2/\text{g}$ . El área superficial es un parámetro fundamental en el estudio de las interfaces sólido/disolución, por lo que una buena medida de la misma es clave para los estudios que implican procesos de adsorción y disolución. El área superficial reactiva  $A$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) y el diámetro de partícula  $d$  (m) están relacionados en partículas esféricas no porosas mediante la siguiente ecuación:

$$d = \frac{6}{\rho A} \quad (2.2)$$

en donde  $\rho$  es la densidad ( $\text{g}/\text{m}^3$ ). Esto quiere decir que existirá una relación inversa entre el tamaño de partícula y su área superficial (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009).

El método BET (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938) es el que se utiliza normalmente para medir el área superficial. Consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido o desorbido sobre la superficie del sólido. Para llevar a cabo la medida mediante este método, las moléculas de gas que se encuentran previamente en el sólido deben ser eliminadas de la superficie. Seguidamente, la muestra se enfría a vacío hasta una temperatura de 77 K, temperatura de ebullición del  $\text{N}_2$  líquido. El gas que se va a adsorber (normalmente  $\text{N}_2$ , aunque también puede ser Ar o Kr) se introduce gradualmente en el sistema. Después de cada adición, se deja equilibrar la presión y se calcula la cantidad de gas adsorbido. Relacionando la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido con la presión relativa,  $P/P_0$  (siendo  $P$  la presión parcial del adsorbato y  $P_0$  su presión de vapor en el equilibrio), se puede calcular el área superficial de la muestra. Este método se basa en el cálculo de la cantidad de gas necesario para formar una monocapa en el sólido, obteniendo el área superficial a partir del área ocupada por cada molécula de gas.

Hay que tener en cuenta que cuando el material es muy poroso, las moléculas de gas se pueden adsorber y difundir en los poros, provocando una medida errónea del área superficial (Davis y Kent, 1990). Además, en nanopartículas que se agregan en grandes clústeres porosos los valores obtenidos mediante BET pueden subestimar el área superficial específica. Otro problema es la fuerte deshidratación a la que es sometida la muestra durante el proceso de medida. Por ello, las partículas del orden de unos pocos nanómetros de diámetro, en seco poseen una mayor área de contacto entre ellas, provocando una disminución en el valor del área superficial como en el caso de la ferrihidrita (Dzombak y Morel, 1990).

Por todo lo anterior, la medida del área superficial en un sistema tan heterogéneo como un suelo sirve únicamente como valor de referencia. Este valor es una media de las áreas superficiales que aportan cada uno de los componentes o fracciones al conjunto del suelo. Dependiendo de la naturaleza del material, es posible que se esté sobreestimando o subestimando dicho valor, afectando a los estudios posteriores. Por ejemplo, las arcillas minerales contribuyen en una cierta proporción al valor del área superficial, sin embargo, puede que debido a su baja reactividad no se vean involucradas en los procesos de adsorción que tienen lugar en el suelo. Por otro lado, es posible que la materia orgánica enmascare parte del área superficial de la fracción mineral (Kaiser y Guggenberger, 2003), con lo cual la reactividad de esta fracción se ve modificada.

En este trabajo se determinó el área superficial específica de los dos horizontes del suelo ferrálico y de los óxidos de referencia mediante el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2000 Micromeritics del Instituto de Cerámica de la USC.

Los resultados de la medida se presentan en la tabla 2.3. Los valores de área superficial obtenidos para las muestras del suelo ferrálico se encuentran dentro del intervalo esperado para este tipo de suelo, entre 40–90 m<sup>2</sup>/g (Fontes y Weed, 1996). Para la hematita, el valor obtenido se encuentra dentro de lo esperado para hematitas cristalizadas a temperaturas  $\leq 100^\circ\text{C}$ . Los valores típicos se encuentran en el intervalo 10–90 m<sup>2</sup>/g dependiendo del tamaño de partícula y de la morfología. Suponiendo una forma más o menos esférica (hexagonal en nuestro caso) y siendo obtenida mediante hidrólisis de Fe<sup>3+</sup> a una temperatura cercana a los 100°C, el valor de 11 m<sup>2</sup>/g obtenido en este trabajo se ajusta bastante bien a los valores de área superficial obtenidos en trabajos previos mediante adsorción de N<sub>2</sub>, adsorción de H<sub>2</sub>O y calculada a partir del tamaño del cristal (Cornell y Schwertmann, 1996).

El valor obtenido para la ferrihidrita se encuentra dentro del intervalo típico determinado experimentalmente de 200–350 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, los valores teóricos (Dzombak y Morel, 1990) suelen ser superiores, en torno a 600–700 m<sup>2</sup>/g. Los motivos de estas diferencias pueden ser debidos a que la técnica BET subestima el área superficial al no poder penetrar el N<sub>2</sub> en los nanoporos de óxidos poco cristalinos (Dzombak y Morel, 1990) y, como ya se ha comentado anteriormente, a la deshidratación a la que es sometida la muestra durante el proceso de medida.

Los valores de área superficial encontrados para la goetita y gibsita sintetizadas se encuentran dentro del intervalo esperado para cada mineral. Entre 30 y 100 m<sup>2</sup>/g para la goetita, cuya variabilidad es debida al método de síntesis y a la velocidad de adición de base (Antelo, 2004), y entre 10 y 100 m<sup>2</sup>/g para la gibsita (Karamalidis y Dzombak, 2010).

**Tabla 2.3:** Área superficial de los materiales de referencia y de las muestras del suelo ferrálico determinada mediante BET

Muestra	A (m <sup>2</sup> /g)	Referencias
Ferrihidrita	229	Antelo et al. (2010)
Hematita	11	presente trabajo
Goetita	67	Iglesias et al. (2010)
Gibsita	61,5	Antelo et al. (2009)
Ap1	54,9	presente trabajo
Bw1	59,5	presente trabajo

Para solventar los inconvenientes citados previamente en relación con las medidas del área superficial reactiva de muestras naturales, se aplicará un nuevo método desarrollado por Hiemstra et al. (2010). Este método, que se verá con más detalle posteriormente (capítulo 5), consiste en una extracción con bicarbonato sódico para determinar el área superficial reactiva de los óxidos presentes en el suelo mediante la aplicación del modelo de complejación superficial.

#### 2.4.6. Comportamiento ácido-base

Los suelos ricos en partículas que poseen propiedades superficiales anfóteras (su carga superficial varía en función de las condiciones ambientales), como es el caso de los ferralsoles, se consideran suelos de carga variable. Al igual que en los óxidos minerales, el término *carga variable* se utiliza para describir suelos que poseen grupos superficiales reactivos cuya carga varía en función del pH y fuerza iónica. Tales grupos pueden ir desde los grupos carboxílicos, fenólicos y amino de la materia orgánica natural hasta los grupos hidroxilo superficiales característicos de los óxidos de hierro y aluminio. Estos grupos hidroxilo se encuentran también en algunos filosilicatos como la caolinita.

La carga variable se desarrolla en los grupos superficiales como consecuencia de la adsorción o desorción de iones que constituyen la fase sólida (como H<sup>+</sup>) y también debido a la adsorción o desorción de iones que no constituyen parte del sólido (como Cu<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). En medio ácido la superficie de los óxidos minerales estará cargada positivamente, mientras que las superficies de filosilicatos con carga permanente o de la materia orgánica natural están cargadas negativamente en la mayoría de

condiciones ambientales. Es por ello que los suelos se consideran sistemas con una distribución heterogénea de la carga en los que cada fracción aporta una carga particular al sistema. Este es el caso de los ferralsoles, así como de la mayoría de suelos minerales.

El punto de carga cero (point of zero charge, PZC), que se define como el pH al cual la carga superficial se hace nula, es uno de los parámetros más útiles que se puede determinar para describir superficies de carga variable y es característico de cada óxido mineral (Stumm, 1992). A valores de pH superiores al PZC existirá una carga neta negativa sobre la superficie, mientras que a valores de pH por debajo del PZC la carga neta será positiva (Sparks, 2003).

Dentro de los métodos más empleados para la determinación del punto de carga cero en suelos y superficies de carga variable se encuentra la realización de valoraciones potenciométricas (Appel et al., 2003; Peacock y Sherman, 2004; Rahnemaie et al., 2006; Gustafsson et al., 2009; Shuai y Zinati, 2009). Estas se llevan a cabo en un electrolito inerte a distintas fuerzas iónicas, de tal forma que el punto común de intersección de las curvas de carga se define como el PZC (Dzombak y Morel, 1990). Otro método para determinar el PZC es la adsorción no específica de iones, que mide las variaciones en la adsorción electrostática de un catión y anión mediante cambios en las actividades de  $H^+$  y  $OH^-$  (Marcano-Martinez y McBride, 1989). También es posible determinar el PZC basándose en la movilidad de partículas cargadas en un campo eléctrico (Findlay et al., 1996).

En el caso de las muestras de suelo analizadas en este trabajo, es de esperar que su carga superficial sea debida principalmente a la presencia de óxidos de hierro y aluminio. Tal como se indicó anteriormente, dependiendo del pH al que nos encontremos, estos óxidos podrán presentar una carga positiva, negativa o incluso nula sobre la superficie mineral. En ocasiones es necesario tener en cuenta la carga debida a otros componentes presentes en el suelo, como la materia orgánica o arcillas minerales.

El PZC de las muestras Ap1 y Bw1 se determinó mediante valoraciones potenciométricas usando el montaje que se muestra en la figura 2.12. Dichas valoraciones se controlaron de forma automática por medio de un programa que regula el volumen de adición a través de una bureta automática Crison, microBU2031. El potencial se midió con el electrodo de vidrio combinado Radiometer GK2401C, conectado a un pHmetro Crison, micropH 2002. Dicho electrodo fue calibrado previamente con tampones de pH Crison 4, 7 y 9.

El montaje de la figura 2.12 consiste en una célula de valoración Crison de 100 mL con cierre hermético y camisa termostatable conectada a un termostato Haake FE2, que permite mantener una temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . El cierre de la célula consta de una serie de orificios para la sonda de temperatura Crison, el electrodo de vidrio combinado, un capilar a través del cual se añaden las disoluciones valorantes y un capilar para la entrada de  $N_2$ . Para asegurar en todo momento la homogeneidad de la suspensión, se mantiene agitación constante mediante un agitador magnético Hanna Hi 190.



**Figura 2.12:** Montaje empleado para realizar las valoraciones potenciométricas.

Para realizar las valoraciones potenciométricas se prepararon 50 mL de suspensión de suelo con una concentración de 5 ó 10 g/L en  $\text{KNO}_3$  0,01 M, y se mantuvo un burbujeo de  $\text{N}_2$  durante 12 h antes de la valoración así como durante la misma para evitar la carbonatación. La eliminación del  $\text{CO}_2$  del sistema mediante burbujeo de  $\text{N}_2$  resulta fundamental ya que, al adsorberse sobre la superficie en forma de bicarbonato, aumenta la carga superficial negativa y disminuye el PZC (Villalobos y Leckie, 2000; Antelo, 2004; Arai et al., 2004). Inicialmente, se acidifica la suspensión hasta un pH cercano a 4 y seguidamente se valora con  $\text{KOH}$  0,1 M hasta alcanzar un pH de 10-11. Posteriormente, se valora con  $\text{HCl}$  0,2 M en sentido inverso hasta alcanzar el pH inicial de 4, comprobando así la reversibilidad de la curva de valoración. Se añade entonces la cantidad de electrolito inerte necesaria para cambiar la fuerza iónica y se deja equilibrar la suspensión durante 10 minutos. Se realizan de nuevo valoraciones con  $\text{KOH}$  y  $\text{HCl}$  a la nueva fuerza iónica hasta volver a alcanzar un pH de 4. Las fuerzas iónicas de trabajo comprenden el intervalo entre 0,01-0,5 M. Las disoluciones de  $\text{KOH}$  y  $\text{HCl}$  fueron valoradas previamente. Los experimentos se realizaron por duplicado para comprobar la reproducibilidad.

Los pares de valores volumen-potencial que se obtienen en cada valoración serán transformados en curvas de mmoles de valorante-pH. Para ello, el potencial se transforma en pH mediante la ecuación de Nernst (ecuación 2.3) aplicada en cada punto (Linder et al., 1984). Los valores del potencial estándar,  $E^0$ , y del factor de Nernst,  $s$ , se calculan a partir del calibrado del electrodo de vidrio.

$$E = E^0 + s \cdot \log[H^+] \quad (2.3)$$



Se puede determinar la carga  $Q$  (mol/kg) para una determinada cantidad de suelo a partir de balances de masa según la ecuación:

$$Q = \frac{C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]}{a} = \{SOH_2^+\} - \{SO^-\} \quad (2.4)$$

donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones de ácido y base añadidos en cada punto, respectivamente;  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son las concentraciones de protón e hidroxilo calculadas a partir de la medida del pH;  $a$  es la concentración del sólido en la suspensión en kg/L; y  $\{\}$  representa la concentración de los grupos superficiales en mol/kg.

Es necesario realizar correcciones en estas curvas de carga debido al consumo de ácido o base por parte del electrolito, sobre todo a valores de pH extremos. Por ello, se realizan valoraciones del electrolito empleado a las distintas fuerzas iónicas de trabajo barriendo el mismo intervalo de pH que en las valoraciones de las suspensiones de suelo. De esta manera, haciendo los balances de masa y restando los valores obtenidos para el electrolito punto a punto en las curvas de carga del suelo, se obtienen las curvas corregidas.

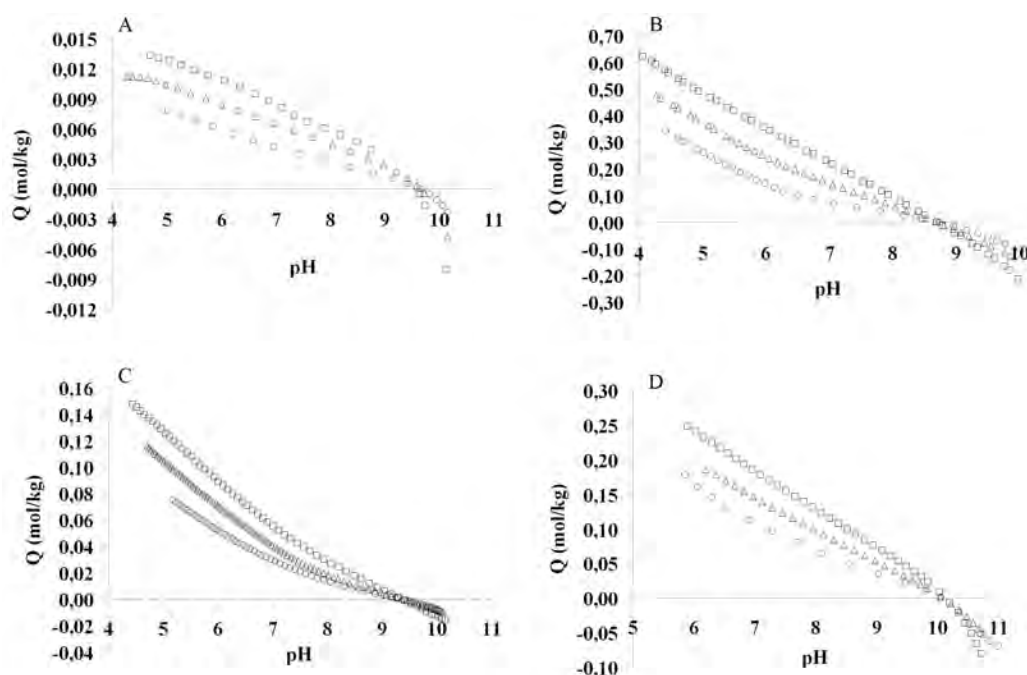
En caso de poseer un valor de área superficial del sólido, se puede calcular la densidad de carga protónica superficial,  $\sigma_H$  (C/m<sup>2</sup>), a partir de las curvas de valoración transformadas mediante la ecuación:

$$\sigma_H = \frac{QF}{S} = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (2.5)$$

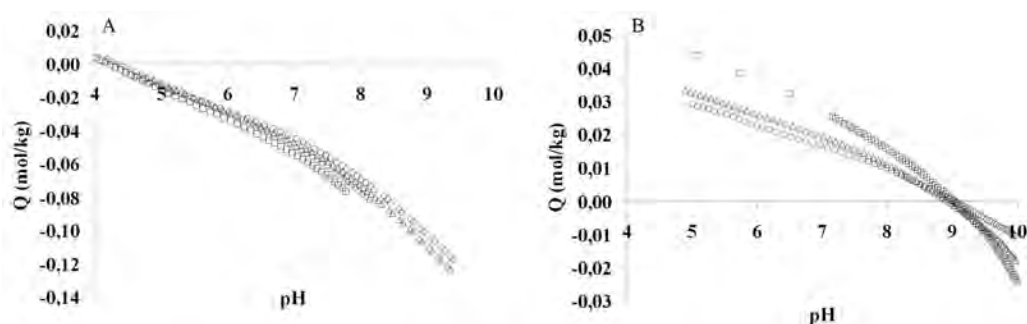
donde  $F$  es la constante de Faraday,  $S$  es el área superficial del suelo (m<sup>2</sup>/kg), y  $\Gamma_{H^+}$  y  $\Gamma_{OH^-}$  son las densidades de adsorción experimentales de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  (mol/m<sup>2</sup>) (Dzombak y Morel, 1990).

Se realizaron las valoraciones potenciométricas para determinar el PZC de hematita, ferrihidrita, goetita y gibsita y obtener las correspondientes curvas de carga (figura 2.13). Como se puede observar, el PZC de la ferrihidrita (8,7) se encuentra dentro de los valores típicos para este compuesto (Antelo et al., 2010; Kosmulski, 2011), así como el de la hematita (Christl y Kretzschmar, 1999), goetita (Iglesias et al., 2010; Kosmulski, 2011) y gibsita (Antelo et al., 2009; Karamalidis y Dzombak, 2010).

En la figura 2.14 se pueden ver las curvas de carga de los dos horizontes del suelo ferrálico obtenidas mediante las valoraciones potenciométricas. En el horizonte superior, Ap1, es difícil determinar el PZC, ya que no se observa un punto de corte definido entre las distintas curvas de carga. Suponiendo que existe una separación menor en dichas curvas a medida que nos desplazamos a valores de pH menores, se puede pensar que el valor del PZC estará a  $pH \leq 4$ . La muestra Bw1 presenta, sin embargo, un comportamiento ácido-base típico de los óxidos de hierro, con un PZC en torno a 9. Este valor es similar al encontrado para distintos óxidos de hierro, como en el caso de la goetita que posee un PZC de 9,3 (Kosmulski, 2011), la hematita con PZC superior a 9 (Christl y Kretzschmar, 1999), o la ferrihidrita con valores de PZC entre 7 y 9 (Dzombak y Morel, 1990; Trivedi et al., 2003; Antelo et al., 2010).



**Figura 2.13:** Curvas de carga de los óxidos (A) Hematita; (B) Ferrihidrita; (C) Goetita y (D) Gibsita a distintas fuerzas iónicas.  $\square$  0,5 M;  $\triangle$  0,1 M;  $\circ$  0,01 M excepto goetita, donde  $\square$  0,1 M;  $\triangle$  0,02 M;  $\circ$  0,005 M.



**Figura 2.14:** Curvas de carga del suelo en  $\text{KNO}_3$  a distintas fuerzas iónicas.  $\square$  0,5 M;  $\diamond$  0,2 M;  $\triangle$  0,1 M;  $\circ$  0,01 M.

Las diferencias observadas entre las curvas de carga de los dos horizontes se pueden atribuir a una mayor presencia de materia orgánica en el horizonte superior Ap1 que, si bien no es excesivamente alta, supone tres veces la cantidad presente en el horizonte Bw1 (tabla 2.1). Las curvas de carga en las que no aparece un punto de carga cero son indicativas de fracciones con una presencia significativa de materia orgánica, aunque también pueden indicar la presencia de arcillas minerales como la caolinita y óxidos de manganeso que presentan PZC a valores de ( $\text{pH} < 4$ )

---

(Chorover y Sposito, 1995). Parece claro, por tanto, que existe una contribución importante de alguna de estas fracciones en el comportamiento ácido-base del horizonte Ap1. El comportamiento ácido-base del horizonte Bw1 viene determinado, sin embargo, por la presencia mayoritaria de óxidos de hierro y aluminio.

## Bibliografía

- Antelo, J., 2004. Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- Antelo, J., Fiol, S., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., 2009. Copper adsorption on humic acid coated gibbsite: Comparison with single sorbent systems. *Environ. Chem.* 6, 535–543.
- Antelo, J., Fiol, S., Perez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *J. Colloid Interface Sci.* 347, 112–119.
- Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., Kennelley, E., 2003. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* 113, 77–93.
- Arai, Y., Sparks, D. L., Davis, J. A., 2004. Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 38, 817–824.
- Aschauer, U., Jones, F., Richmond, W. R., Bowen, P., Rohl, A. L., Parkinson, G. M., Hofmann, H., 2008. Growth modification of hematite by phosphonate additives. *J. Cryst. Growth* 310, 688–698.
- Atkinson, R. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., 1967. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71, 550–558.
- Bouby, M., Lützenkirchen, J., Dardenne, K., Preocanin, T., Denecke, M. A., Klenze, R., Geckeis, H., 2010. Sorption of Eu(III) onto titanium dioxide: Measurements and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 350, 551–561.
- Bourikas, K., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2001. Adsorption of molybdate monomers and polymers on titania with a multisite approach. *J. Phys. Chem. B* 105, 2393–2403.
- Brigatti, M., Galan, E., Theng, B., 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. En: Faïza Bergaya, B. K. T., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Vol. 1 de *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 19–86.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Burleson, D. J., Penn, R. L., 2006. Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir* 22, 402–409.

- Chorover, J., Sposito, G., 1995. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 875–884.
- Christl, I., Kretzschmar, R., 1999. Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2929–2938.
- Christl, I., Kretzschmar, R., 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3435–3442.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. VCH Publishers, New York.
- Davis, J. A., Coston, J. A., Kent, D. B., Fuller, C. C., 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2820–2828.
- Davis, J. A., Kent, D. B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 23, 177–260.
- Delgado, A., 2006. Phosphorus forms in overland flow from agricultural soils representative of mediterranean areas. *Commun. Soil. Sci. Plan.* 37, 1833–1844.
- Dutta, P. K., Ray, A. K., Sharma, V. K., Millero, F. J., 2004. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 278, 270–275.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Eberhardt, D. N., Vendrame, P. R. S., Becquer, T., Guimaraes, M. F., 2008. Influence of soil texture and mineralogy on phosphorus retention in Cerrado Oxisols under pasture. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 32, 1009–1016.
- Findlay, A. D., Thompson, D. W., Tipping, E., 1996. Electrokinetic properties of oxide particles in natural waters. *Colloids Surf. A* 111, 203–212.
- Fontes, M. P. F., Weed, S. B., 1996. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma* 72, 37–51.
- Ginder-Vogel, M., Sparks, D. L., 2010. The impacts of X-ray absorption spectroscopy on understanding soil processes and reaction mechanisms. En: Singh, B., Gräfe, M. (Eds.), *Synchrotron-based Techniques in Soils and Sediments*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–21.

- Guitián, F., Carballas, T., 1976. Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- Gustafsson, J. P., 2003. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chem. Geol.* 200, 105–115.
- Gustafsson, J. P., Dässon, E., Bäckström, M., 2009. Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium(VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Appl. Geochem.* 24, 454–462.
- Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., van Riemsdijk, W. H., 2010. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 41–58.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4423–4436.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite. *J. Hazard. Mater.* 183, 664–668.
- IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports No. 103. Tech. rep., FAO, Rome.
- Janney, D. E., Cowley, J. M., Buseck, P. R., 2000. Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 48, 111–119.
- Jarlbring, M., Gunneriusson, L., Hussmann, B., Forsling, W., 2005. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 212–217.
- Jordan, N., Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E., Ehrhardt, J. J., 2007. Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: Experiments and modelling. *J. Colloid Interface Sci.* 312, 224–229.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 219–236.
- Karamalidis, A., Dzombak, D., 2010. Surface Complexation Modeling: Gibbsite. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Karltun, E., Bain, D. C., Gustafsson, J. P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A. R., McHardy, W. J., Starr, M., 2000. Surface reactivity of poorly ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma* 94, 265–288.

- Kosmulski, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *J. Colloid Interface Sci.* 353, 1–15.
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., Rosenholm, J. B., 2004. Morphology of synthetic goethite particles. *J. Colloid Interface Sci.* 271, 261–269.
- Linder, P. W., Torrington, R. G., Williams, D. R., 1984. *Analysis Using Glass Electrodes*. Open University Press, Belfast.
- Maillot, F., Morin, G., Wang, Y., Bonnin, D., Ildefonse, P., Chaneac, C., Calas, G., 2011. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2708–2720.
- Manceau, A., 2010. PDF analysis of ferrihydrite and the violation of Pauling's Principia. *Clay Miner.* 45, 225–228.
- Manning, B. A., Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 121–131.
- Marcano-Martinez, E., McBride, M. B., 1989. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1040–1045.
- Maurice, P. A., 2009. *Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale*. Wiley, New York.
- McKeague, J. A., Day, J. H., 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, 13–22.
- Mehra, O., Jackson, M., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317–327.
- Michel, F. M., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M. P., Serna, C. J., Boily, J.-F., Liu, Q., Ambrosini, A., Cismasu, A. C., Brown Jr., G. E., 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (7), 2787–2792.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., Parise, J. B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316, 1726–1729.
- Nordstrom, D. K., Muñoz, J. L., 1986. *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Publications, London.

- Parfitt, R. L., Childs, C. W., 1988. Estimation of forms of Fe and Al - A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. *Aust. J. Soil Res.* 26, 121–144.
- Peacock, C. L., Sherman, D. M., 2004. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on *ab initio* molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2623–2637.
- Peech, M., Alexander, L. T., Dean, L. A., Reed, J. F., 1947. *Methods of Soil Analysis for Soil Fertility Investigation*. Tech. rep., United States Department of Agriculture.
- Pérez-López, R., Asta, M. P., Román-Ross, G., Nieto, J. M., Ayora, C., Tucoulou, R., 2011. Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chem. Geol.* 280, 336–343.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *J. Colloid Interface Sci.* 293, 312–321.
- Rancourt, D., Meunier, J.-F., 2008. Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material. *American Miner.* 93, 1412–1417.
- Rick, A. R., Arai, Y., 2011. Role of natural nanoparticles in phosphorus transport processes in ultisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 335–347.
- Ridley, M. K., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Machesky, M. L., 2009. Inner-sphere complexation of cations at the rutile-water interface: A concise surface structural interpretation with the CD and MUSIC model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1841–1856.
- Roden, E. E., Zachara, J. M., 1996. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1618–1628.
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J. D., Ker, J. C., 2008. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): A review. *Clay Miner.* 43, 137–154.
- Schudel, M., Behrens, S. H., Holthoff, H., Kretzschmar, R., Borkovec, M., 1997. Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: a comparison of two different surface morphologies. *J. Colloid Interface Sci.* 196, 241–253.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M., 1991. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim.



- Shuai, X., Zinati, G., 2009. Proton charge and adsorption of humic acid and phosphate on goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 2013–2020.
- Snyder, R. L., Jenkins, R., 1996. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, New York.
- Soil Survey Staff, 2010. *Keys to Soil Taxonomy*, Eleventh Edition. Tech. rep., United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service.
- Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P. H., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta, Part B* 62, 63–68.
- Sparks, D. L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley, New York.
- Trivedi, P., Dyer, J. A., Sparks, D. L., 2003. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment. *Environ. Sci. Technol.* 37, 908–914.
- van Rotterdam, A. M. D., Temminghoff, E. J. M., Schenkeveld, W. D. L., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. Phosphorus removal from soil using Fe oxide-impregnated paper: Processes and applications. *Geoderma* 151, 282–289.
- Vidal Torrado, P., Cooper, M., 2008. Ferralsols. En: Chesworth, W. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, New York, pp. 237–240.
- Villalobos, M., Leckie, J. O., 2000. Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO<sub>2</sub> conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3787–3802.
- Whittig, L. D., Allardice, W. R., 1986. X-ray diffraction techniques. En: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1 - Physical and Mineralogical Methods*. SSSA Book Series:5, Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- Wigginton, N. S., Haus, K. L., Hochella Jr., M. F., 2007. Aquatic environmental nanoparticles. *J. Environ. Monit.* 9, 1306–1316.
- Zachara, J. M., Westall, J. C., 1999. Chemical modeling of ion adsorption in soils. En: Sparks, D. L. (Ed.), *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, pp. 47–96.



## Capítulo 3

# Análisis de la estructura y complejación superficial del suelo ferrálico mediante absorción de rayos X

*Es dudoso que el género humano logre  
crear un enigma que el mismo ingenio  
humano no resuelva.*

Edgar Allan Poe

**RESUMEN:** En el presente capítulo se describe la estructura de los complejos superficiales de arsénico y molibdeno que se forman en el proceso de adsorción sobre el suelo ferrálico, así como la distribución de los óxidos de hierro presentes en cada horizonte.

### 3.1. Introducción

Cuando se habla de la espectroscopía de absorción de rayos X (X-ray absorption spectroscopy, XAS) se hace referencia al proceso en el cual los rayos X son absorbidos por un átomo a energías cercanas o superiores a las energías de enlace de dicho átomo. La técnica XAS se basa en la variación de la probabilidad de absorción de rayos X por un átomo debida al estado químico y físico del mismo.

La absorción de rayos X es una de las técnicas espectroscópicas que se ha estado empleando durante los últimos años para determinar la especiación y la estructura

local de diversos elementos en suelos (Ajiboye et al., 2008; Strawn y Baker, 2009; Rick y Arai, 2011) y muestras minerales (Bargar et al., 1998; Khare et al., 2005; Arai y Fuller, 2012). Sin duda, uno de los motivos del aumento del uso de esta técnica aplicada a muestras medioambientales es el desarrollo de la energía de sincrotrón.

Aunque la absorción de rayos X ya se conocía previamente, proporcionando resultados prometedores, no fue hasta el posterior desarrollo de la energía de sincrotrón cuando se empezó a tener en cuenta. El acrónimo XAS implica tanto la espectroscopía XANES (X-ray absorption near edge structure) como la EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). La técnica XANES se usa para determinar la valencia y la coordinación de un determinado elemento, mientras que la espectroscopía EXAFS se puede usar para determinar la estructura molecular local de un elemento en una muestra.

La radiación de sincrotrón es más brillante y más intensa que la de los tubos de rayos X convencionales permitiendo, por tanto, realizar análisis de contaminantes, elementos traza o nutrientes en muestras medioambientales muy complejas al poder focalizar el haz en áreas muy pequeñas y a muy bajas concentraciones. Las técnicas de sincrotrón en el espectro XANES y EXAFS se presentan como herramientas para conocer la especiación de diversos elementos en suelos y sedimentos.

Un ejemplo es la técnica XANES en el borde  $K$  del Fe (7112 eV), que es sensible al estado de oxidación del hierro, pero también proporciona información acerca del entorno de coordinación y químico de dicho elemento. Varios estudios demuestran que el XANES en el borde  $K$  del Fe se puede usar para identificar y cuantificar diferentes minerales de hierro en rocas y vidrios (Bajt et al., 1994; Delaney et al., 1998; Dyar et al., 2001; Bonnin-Mosbah et al., 2002) y también en suelos (La Force y Fendorf, 2000). En otro estudio realizado por Borch et al. (2007), en el que utilizan la espectroscopía EXAFS en el borde  $K$  del Fe, identificaron vivianita  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  y otros minerales producidos durante la reducción microbiana de ferrihidrita. Voegelin et al. (2007) estudiaron la especiación de arsénico en suelos mediante técnicas de XAS. Para ello analizaron los extractos con oxalato de las muestras de suelo empleando la espectroscopía XANES y EXAFS. De esta forma averiguaron que el arsénico se encontraba mayoritariamente como As(V) y asociado a óxidos de hierro, mientras que la adsorción en óxidos de aluminio y manganeso era despreciable.

Estudios como los mencionados anteriormente proporcionan información valiosa acerca de muchos de los procesos químicos que tienen lugar en la interfase sólido-disolución, además de proporcionar datos importantes sobre la especiación y la distribución espacial de especies químicas tanto de interés medioambiental como económico.

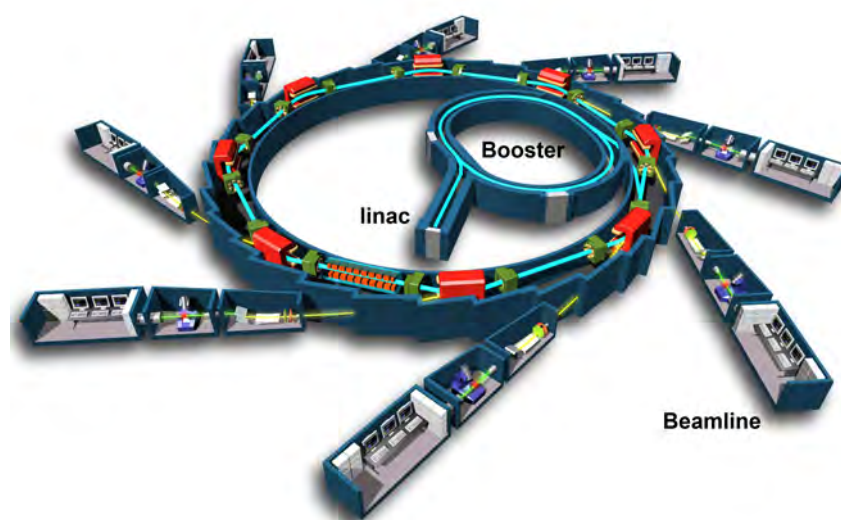
El hierro es un componente mayoritario en los suelos ferrálicos, por lo que su distribución y especiación son claves en los procesos que se llevan a cabo en este tipo de suelos, afectando al destino de nutrientes (Gunnars et al., 2002) y contaminantes (Inskeep et al., 2004). En el presente trabajo se utilizó la técnica de

absorción de rayos X con radiación de sincrotrón para estudiar la distribución del Fe y la especiación de varios aniones (arseniato y molibdato) en los dos horizontes de un suelo ferrálico. El estudio se llevó a cabo en las muestras de suelo natural y con los aniones adsorbidos, además de analizar varios óxidos de hierro que se utilizaron como compuestos de referencia.

### 3.1.1. ¿Qué es un sincrotrón?

La radiación de sincrotrón se basa en el hecho de que electrones viajando a velocidades cercanas a la de la luz en una órbita circular emiten radiación electromagnética tangencialmente a su órbita. La radiación emitida y las consiguientes ondas electromagnéticas interfieren, proporcionando un amplio rango de energías.

Las instalaciones que se encargan de acelerar los electrones y mantenerlos en movimiento circular son los llamados sincrotrones. Normalmente, son estructuras en forma de “donut” formadas por un anillo de almacenamiento, protegido de la radiación, y las denominadas líneas de haz o *beamlines* (BM) situadas tangencialmente alrededor del anillo. Los electrones son introducidos inicialmente en un acelerador circular denominado “booster” a través de un “linac” o acelerador lineal, como se puede observar en la figura 3.1. Posteriormente, los grupos de electrones son enviados al anillo de almacenamiento, en donde se mantienen circulando y produciendo la radiación de sincrotrón.



**Figura 3.1:** Esquema de un sincrotrón.

Una de las características fundamentales que distinguen la radiación de sincrotrón del resto de métodos de obtención de rayos X es su mayor intensidad, además de una mayor sensibilidad para seleccionar la energía deseada. Es por ello que pue-

de entenderse la historia y el desarrollo de la espectroscopía de absorción de rayos X paralelamente al desarrollo de la radiación de sincrotrón.

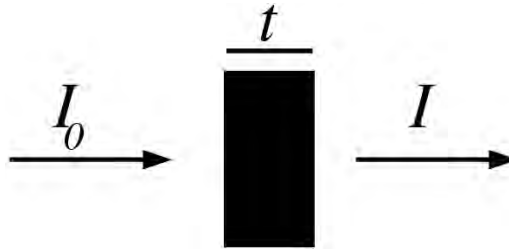
### 3.1.2. El fenómeno de la absorción de rayos X

La energía de los rayos X varía entre los 500 eV y los 50 keV aproximadamente o, lo que es lo mismo, su longitud de onda varía entre los 25 Å y 0,25 Å. En este rango de energías, la materia absorbe la luz a través del efecto fotoeléctrico en el que un fotón de rayos X es adsorbido por un electrón de una capa interna del átomo (1s, 2p). Para que un nivel electrónico interno participe en la absorción, la energía de enlace de este nivel debe ser menor que la energía de los rayos X incidentes. Si la energía de enlace es mayor que la proporcionada por los rayos X, el electrón no notará perturbación alguna y no se producirá la absorción. Si por el contrario la energía de enlace es menor que la proporcionada por los rayos X, el electrón puede que sea desalojado de su nivel cuántico. En este último caso, la radiación X es destruida, es decir, absorbida, y cualquier energía en exceso de la energía de enlace electrónico es conferida a un fotoelectrón que es desalojado del átomo. Si aplicamos este procedimiento a moléculas, líquidos o sólidos dará origen a la técnica denominada XAS.

Cuando se habla de la absorción de rayos X el principal interés recae en el llamado coeficiente de absorción,  $\mu$ , que da la probabilidad de que los rayos X se absorban mediante la ley de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.1)$$

en donde  $I_0$  es la intensidad de rayos X incidente en la muestra,  $t$  es el grosor de la muestra, e  $I$  es la intensidad transmitida a través de la muestra, como se ve en la figura 3.2. El coeficiente de absorción  $\mu$  se puede definir como una función



**Figura 3.2:** Medidas de absorción de rayos X en modo transmisión.

de energía, con un valor que depende de la densidad de la muestra  $\rho$ , del número atómico  $Z$ , de la masa atómica  $A$  y de la energía de rayos X,  $E$ :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (3.2)$$

La fuerte dependencia de  $\mu$  con  $Z$  y  $E$  es una propiedad fundamental de los rayos X y es la clave para entender su utilidad. Debido a la dependencia con  $Z^4$ , los coeficientes de absorción para el O, Ca, Fe o Pb se diferencian entre sí varios órdenes de magnitud. De esta forma, se puede lograr un buen contraste en diversos materiales para casi cualquier grosor o concentración de la muestra, ajustando la energía de rayos X.

Cuando los rayos X incidentes tienen una energía igual a la energía de enlace de un electrón interno se produce un aumento brusco en la absorción: se trata del borde de absorción o *absorption edge*, correspondiente a la transición de este electrón interno hacia el continuo, donde el electrón dejaría de formar parte del átomo. En XAS, lo que nos interesa es la intensidad de  $\mu$  en función de la energía, sobre todo a energías cercanas o justo por encima del borde de absorción. Una medida XAS es simplemente una medida de la dependencia de  $\mu$  con la energía de un electrón de las capas internas de un átomo, en un rango de energías igual o superior a la energía de enlace del átomo. Debido a que cada átomo posee electrones internos con una energía de enlace bien definida, podemos seleccionar el elemento a analizar ajustando la energía de rayos X a un determinado borde de absorción. Estos bordes de absorción están tabulados y son bien conocidos para los distintos elementos.

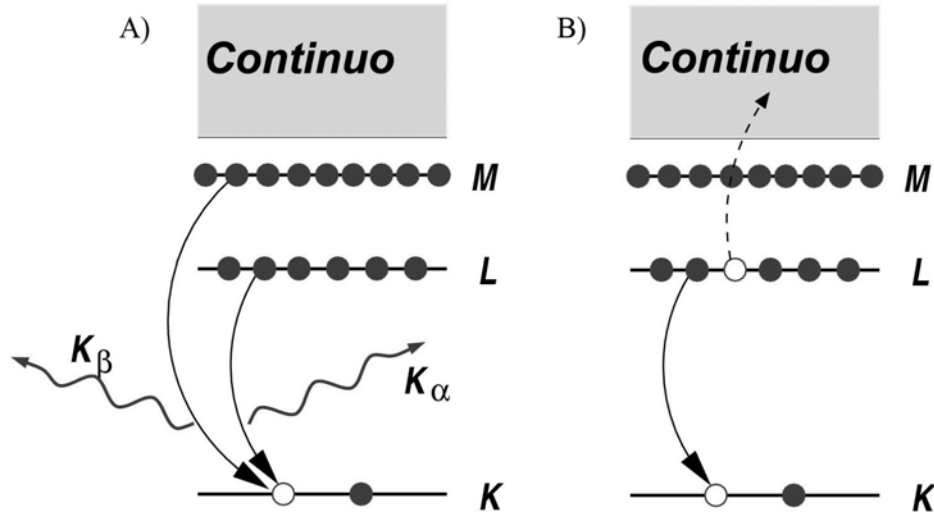
Durante el proceso de absorción, se puede decir que el átomo se encuentra en un *estado excitado*, con un hueco en sus niveles electrónicos. Este estado durará aproximadamente unos pocos femtosegundos, tras lo cual se producirá el decaimiento al estado fundamental. Aunque este decaimiento no afecta al proceso de absorción de rayos X, explica algunos modos en los que puede ser llevado a cabo el experimento de XAS.

Existen dos mecanismos principales para el decaimiento del estado atómico excitado al que da lugar la absorción de rayos X. El primero de ellos es la fluorescencia de rayos X (figura 3.3A), en donde un electrón de un nivel electrónico de mayor energía llena el hueco, emitiendo rayos X de energía bien definida. Esta energía de rayos X emitida es característica de cada átomo, pudiendo usarse para identificar los átomos en un sistema y cuantificar sus concentraciones.

El segundo proceso de relajación electrónica es el efecto Auger (figura 3.3B). En este caso un electrón de un nivel superior llena el hueco originado y, al mismo tiempo, es emitido un segundo electrón. En régimen de rayos X “duro” ( $> 5$  keV), es más probable que ocurra la fluorescencia de rayos X que la emisión Auger, pero a baja energía o en la región “blanda” ( $< 2$  keV) predomina este último efecto. Cualquiera de los dos procesos se puede usar para medir el coeficiente de absorción  $\mu$ , aunque la fluorescencia es el más común.

Por otro lado, también es posible medir en modo transmisión (como se ve en la figura 3.2). Así, se puede cuantificar la relación entre la energía y el coeficiente de absorción  $\mu(E)$  en modo transmisión de la siguiente forma:

$$\mu(E) = \log(I_0/I) \quad (3.3)$$



**Figura 3.3:** Mecanismos de relajación electrónica en la absorción de rayos X (K, L, M son los niveles de energía del átomo).

o también en modo fluorescencia de rayos X (o emisión Auger) como:

$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad (3.4)$$

donde  $I_f$  es la intensidad de fluorescencia asociada al proceso de absorción.

Por tanto, se puede decir que los experimentos de XAS se pueden llevar a cabo en distintos modos, que se distinguen unos de otros en el tipo de partícula que detectan:

**Transmisión:** intensidad de rayos X que se transmiten a través de la muestra.

**Fluorescencia o Auger:** intensidad de fluorescencia de rayos X emitida debido a la absorción de los rayos X incidentes.

Los métodos de fluorescencia de rayos X se utilizan preferentemente para analizar elementos en superficies minerales (Brown et al., 1995). Esto es debido a que la mayoría de las veces, el elemento de interés no es un componente mayoritario de la muestra y, por tanto, no se obtiene suficiente diferencia en la señal total de transmisión que atraviesa la muestra a medida que se hace el barrido en el borde de absorción del elemento. Otro de los motivos por los que se prefiere la fluorescencia es que, a menudo, los análisis se tienen que llevar a cabo con las muestras fijadas sobre algún soporte (por ejemplo una placa de vidrio) que puede atenuar la señal de transmisión. Por último, los análisis en modo transmisión dan mejores resultados si se preparan las muestras de forma que el tamaño de partícula sea menor que la longitud de onda de absorción. Esto resulta inviable si se pretende analizar las muestras en su estado natural. Por tanto, para muestras con un tamaño y concentración variable, o donde el elemento de interés se encuentra como elemento traza,

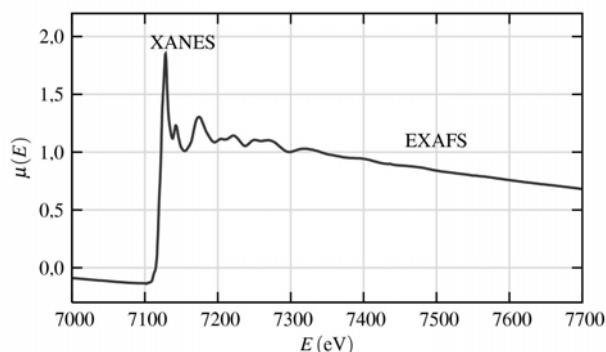


la técnica de fluorescencia de rayos X resulta ser más adecuada (Fendorf et al., 1994; Manceau et al., 2004).

### 3.1.3. El espectro de absorción de rayos X

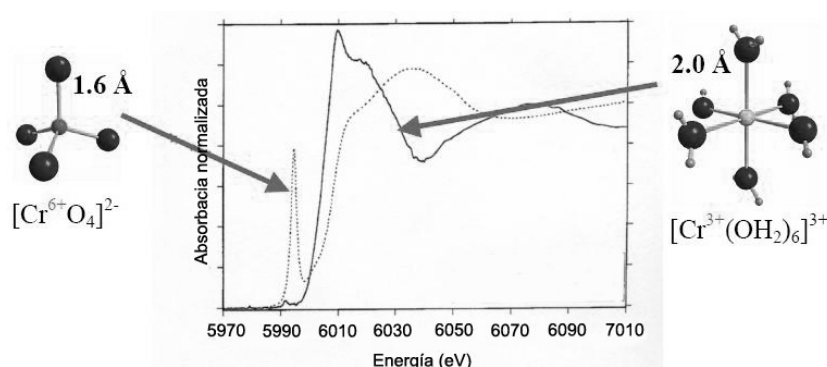
Como se indicó anteriormente, cuando la radiación de rayos X incide sobre una muestra pueden suceder dos cosas: que dicha energía sea menor que la energía de enlace de un electrón interno del elemento de interés, y por lo tanto la absorción es mínima, o que la energía ( $h\nu$ ) sea del mismo orden o mayor que la energía de enlace ( $E_b$ ). Cuando esto último ocurre ( $h\nu \geq E_b$ ) surgen las transiciones electrónicas a niveles de energía de enlace desocupados, que son las que participan en el borde de absorción y dan forma al espectro.

Para la mayoría de los elementos, el borde de absorción tiene forma de escalón, como se puede ver en la figura 3.4. La característica principal de este borde se debe a la excitación del fotoelectrón hacia el continuo, lo cual produce un salto abrupto en la absorción. Dicho borde de absorción puede presentar particularidades en algunos elementos, como picos aislados, hombros o un pico intenso en la cima del borde que se denomina “white line”. Estas características vienen dadas por las diferencias en la densidad de los orbitales electrónicos desocupados que pueden ser ocupados por el fotoelectrón excitado.



**Figura 3.4:** Regiones del espectro de absorción de rayos X en el borde  $K$  del Fe para el FeO.

El cambio en el estado de oxidación de un elemento viene acompañado normalmente por un cambio en la simetría, lo que provocará un cambio en las características del borde de absorción. Un ejemplo es el caso del Cr hexavalente, cuyo espectro de absorción presenta un pico aislado sobre 5994 eV, antes del borde (figura 3.5). Este pico anterior al borde de absorción es lo que se denomina “pre-edge” o “pre-borde”. A pesar de que el pre-borde aparece como un pico aislado, no corresponde a un proceso distinto sino al propio proceso de absorción, esto es, forma parte del borde de absorción del Cr(III). Este pico a 5994 eV se puede explicar basándose



**Figura 3.5:** Espectros de absorción de rayos X en el borde *K* del Cr para compuestos de Cr(VI) y compuestos de Cr(III).

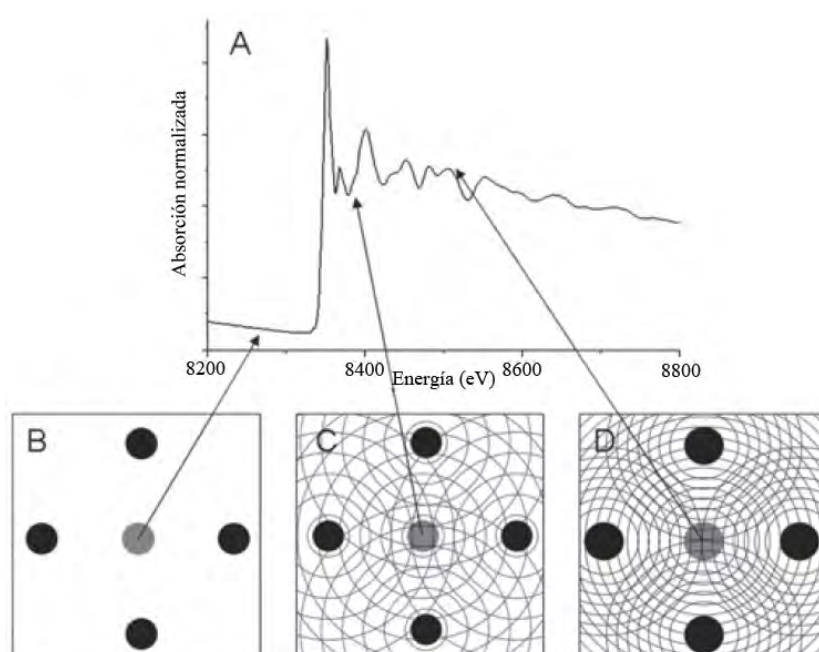
en la configuración electrónica del Cr y los orbitales moleculares. Para que la estructura tetraédrica del  $[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$  sea estable, los orbitales vacíos 3d y 4p del Cr deben hibridar y solaparse con los orbitales 2p del O. En general, las transiciones electrónicas desde el orbital 1s al 3d no están permitidas por las reglas de selección ( $\Delta l = \pm 1$ ), pero el Cr(VI) tetraédrico posee orbitales híbridos 3d y 4p, por lo que dicha transición deja de ser prohibida y se produce como consecuencia este pico a 5994 eV. En cambio, el Cr(III) octaédrico no posee orbitales 3d híbridos, por tanto la transición no se produce y no se observa el pre-borde característico (figura 3.5). La intensidad del pico del Cr(VI) a 5994 eV se utilizó para cuantificar las proporciones relativas de Cr(VI) y Cr(III) en muestras medioambientales (Zachara et al., 2004). Dicha intensidad depende no sólo de la concentración de Cr(VI) en relación con la de Cr(III), sino que depende también de la simetría del átomo de Cr(VI) coordinado tetraédricamente.

A medida que la energía aumenta por encima de la energía de enlace, los electrones pueden ser promovidos a niveles no enlazantes y permanecer en las proximidades durante un corto período de tiempo debido al exceso de energía cinética. En la región que comprende desde el borde de absorción hasta unos 50 eV por encima del mismo, los electrones son dispersados de forma múltiple por los átomos vecinos, dando lugar al espectro XANES. Esta zona del espectro es única para cada elemento, específica para cada estado de oxidación y su forma viene determinada por la geometría del complejo (Toor et al., 2005).

En el rango de energías que va de los 50 a los 1000 eV por encima del borde de absorción, los electrones son expulsados, se retrodispersan de forma simple o múltiple con uno o varios de los átomos vecinos de su primera o segunda esfera de coordinación. Este proceso dará lugar al espectro EXAFS. Esta región del espectro se utiliza para determinar características de los enlaces moleculares de los elementos en muestras minerales y suelos. El espectro EXAFS contiene información relacionada con el tipo y número de átomos coordinados con el átomo absorbente, además de sus distancias interatómicas.

La descripción física básica de las zonas principales del espectro de rayos X (XANES y EXAFS) es la misma, aunque la interpretación del espectro EXAFS se puede realizar de una manera más cuantitativa que el XANES, lo que también implica una mayor complejidad en el tratamiento de datos.

En la figura 3.6A se pueden ver las características de cada región del espectro de absorción de rayos X para el NiO. A energías por debajo del borde de absorción (8333 eV) no se producen fotoelectrones (figura 3.6B); en el borde de absorción y a energías superiores se crea un fotoelectrón (figuras 3.6C y 3.6D). Cualquier energía restante se cede al fotoelectrón en forma de energía cinética.



**Figura 3.6:** Proceso de absorción de rayos X. (A) Espectro de absorción de rayos X en el borde *K* del Ni para el compuesto NiO. (B-D) Átomo de Ni que absorbe la radiación (círculo gris) junto con cuatro de los seis oxígenos vecinos (círculos negros). Las ondas fotoelectrónicas producidas por la absorción de rayos X se representan como círculos concéntricos sobre los átomos de Ni y O.

Los fotoelectrones se pueden describir como ondas esféricas que se propagan en torno al átomo absorbente (figuras 3.6C y 3.6D). Estas ondas fotoelectrónicas son dispersadas por los átomos que rodean al átomo absorbente. La fase relativa de las ondas fotoelectrónicas está determinada por la longitud de onda del fotoelectrón y por las distancias interatómicas entre el átomo central absorbente y los átomos que dispersan la radiación, de manera que cuando las ondas de estos no se encuentran en fase (figura 3.6C) se produce un mínimo de absorción. Por otra parte, a medida que se incrementa la energía de rayos X incidente por encima del borde

de absorción, se incrementa también la energía cinética y la longitud de onda del fotoelectrón disminuye. Debido a que la distancia entre el átomo absorbente y los átomos vecinos permanece invariable, las ondas entrarán progresivamente en fase (figura 3.6D) (Brown et al., 1995). A medida que aumenta la energía incidente, la longitud de onda del fotoelectrón disminuye y la suma de las ondas fotoelectrónicas y las dispersadas oscila con una periodicidad que está relacionada con la media de las distancias entre el átomo absorbente y los átomos vecinos.

Según lo comentado anteriormente, sólo se requiere orden a corta distancia para que aparezcan las oscilaciones en el espectro EXAFS. Esto permite que se pueda emplear en el estudio de sistemas poco cristalinos (no existe orden a larga distancia) y en los que, por lo tanto, no sería posible emplear la técnica de difracción de rayos X.

La señal EXAFS se define como el conjunto de oscilaciones del coeficiente de absorción,  $\chi(E)$ , normalizadas de la manera siguiente:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (3.5)$$

donde  $\mu(E)$  es el coeficiente de absorción medido,  $\mu_0(E)$  es una función que representa la absorción de un átomo aislado, y  $\Delta\mu_0(E)$  el salto en el borde de absorción que se está midiendo. Las ecuaciones de EXAFS se pueden entender mejor en términos del comportamiento ondulatorio del fotoelectrón generado en el proceso de absorción. Por ello, es normal hacer la transformación de la energía de rayos X al número de onda del fotoelectrón,  $k$ , que tiene dimensiones de 1/distancia y se define como:

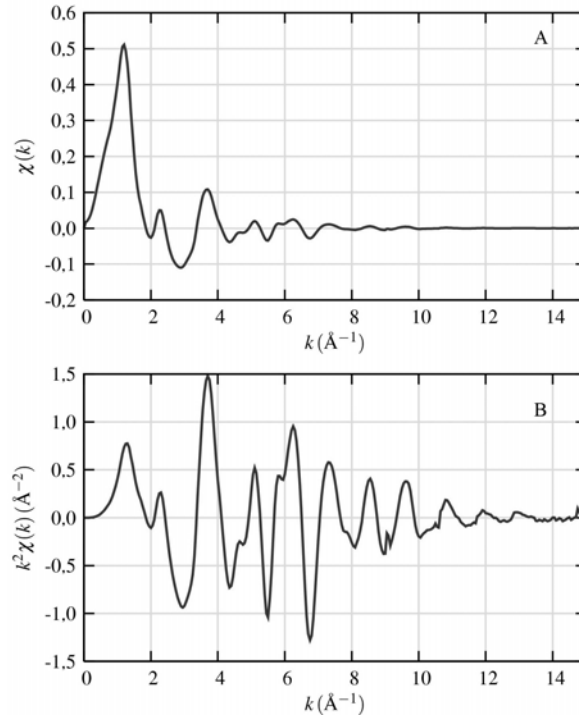
$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.6)$$

donde  $E_0$  es la energía en el borde de absorción,  $m$  es la masa del electrón y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. Al hacer la transformación anterior se obtiene entonces  $\chi(k)$ , que son las oscilaciones en función del número de onda del fotoelectrón. Como se puede observar en la figura 3.7A las oscilaciones disminuyen rápidamente con  $k$ . Para darle más peso a estas oscilaciones,  $\chi(k)$  se suele multiplicar por una potencia de  $k$ , normalmente  $k^2$  o  $k^3$  (figura 3.7B).

Las distintas frecuencias en las oscilaciones de  $\chi(k)$  corresponden a diferentes esferas de coordinación de los vecinos próximos, que se pueden describir y modelizar de acuerdo con la ecuación de EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (3.7)$$

Los términos  $f(k)$ ,  $\delta(k)$  y  $\lambda(k)$  son la amplitud de dispersión del fotoelectrón, el desplazamiento de fase del fotoelectrón y el recorrido libre medio del fotoelectrón, respectivamente. El recorrido libre medio de un fotoelectrón suele oscilar entre 5 y 30 Å y es dependiente de  $k$ .  $N$  es el número de átomos vecinos,  $R$  es la distancia a un



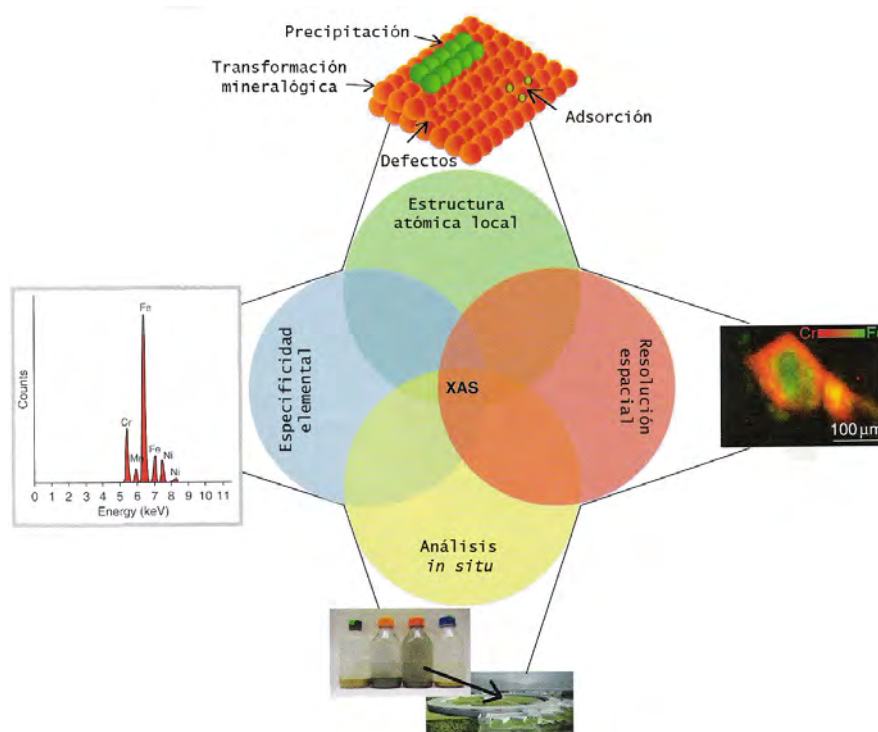
**Figura 3.7:** Espectro EXAFS (A) aislado y (B) dando peso a  $k$  para el FeO.

átomo vecino y  $\sigma^2$  es el desorden térmico (factor de Debye-Waller). Aunque tiene su complejidad, la ecuación de EXAFS permite determinar  $N$ ,  $R$  y  $\sigma^2$  conociendo la amplitud de retrodispersión  $f(k)$  y el desplazamiento de fase  $\delta(k)$ . Además, debido a que estos factores de dispersión dependen del  $Z$  del átomo vecino, el EXAFS también es sensible a las especies atómicas circundantes.

A partir de la ecuación 3.7, se pueden deducir algunos aspectos físicos sobre la técnica EXAFS. En primer lugar, se trata de una técnica local debido a que en la ecuación se encuentran presentes los términos  $\lambda(k)$  y  $R^{-2}$ , es decir, no es posible analizar más allá de  $\sim 5$  Å de distancia del átomo que absorbe la radiación. Por otra parte, las oscilaciones en el espectro EXAFS estarán compuestas por diferentes frecuencias, correspondientes a las distintas distancias de cada esfera de coordinación, por lo que se podrán usar transformadas de Fourier para llevar a cabo los análisis de absorción de rayos X. Finalmente, para calcular las distancias interatómicas y los números de coordinación es necesario poseer unos valores precisos de la amplitud de dispersión  $f(k)$  y del desplazamiento de fase  $\delta(k)$ , que se suelen calcular teóricamente con programas tales como FEFF (Rehr y Albers, 2000) o IFEFFIT (Newville, 2001).

### 3.1.4. Aplicaciones de la absorción de rayos X en reacciones interfaciales sólido-disolución

Las técnicas a escala molecular *in situ* (en condiciones naturales) como las espectroscopías con energía de sincrotrón EXAFS, XANES, fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (XRD), se llevan empleando durante las últimas décadas para estudiar el fenómeno de adsorción en la interfase sólido-disolución. Mediante estas técnicas se puede determinar la forma química (especiación) y la distribución de nutrientes y contaminantes medioambientales en óxidos minerales y en materiales heterogéneos, como los suelos (figura 3.8).



**Figura 3.8:** Aplicaciones de la espectroscopía de absorción de rayos X en el análisis de suelos y sedimentos.

Las fuentes de energía de sincrotrón estuvieron disponibles por primera vez para los usuarios en 1974 en el SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource). El primer estudio que se publicó empleando XAS para dilucidar el tipo de complejos superficiales formados en las interfases sólido-disolución fue la investigación llevada a cabo por Hayes et al. (1987), quienes estudiando la adsorción de los aniones selenito y seleniato en la interfase goetita-agua observaron que el selenito formaba principalmente un complejo superficial de esfera interna, mientras que el seleniato formaba predominantemente un complejo de esfera externa. Esta fue la

primera confirmación de que los complejos superficiales de esfera interna y esfera externa (propuestos previamente por Stumm et al. (1970)) se formaban en superficies minerales. Este estudio propició una gran cantidad de trabajos en las décadas posteriores (O'Day et al., 1996; Fendorf et al., 1997; Bargar et al., 1998; Brown y Parks, 2001; Brown et al., 2006), así como el empleo de la radiación de sincrotrón para estudiar los mecanismos de reacción en superficies minerales y la especiación de contaminantes inorgánicos en suelos.

Por ejemplo, Catalano et al. (2008) mostraron mediante XAS que el arseniato se puede adsorber formando simultáneamente complejos de esfera interna y externa. En este estudio también se mostró que factores medioambientales como el pH, concentración de arsénico, fuerza iónica, tipo de adsorbente o el tiempo también afectan al tipo de complejo superficial formado.

Strawn y Sparks (1999) estudiaron la adsorción de plomo en montmorillonita en función de la fuerza iónica y del pH. Empleando análisis de XAS identificaron complejos de esfera externa predominantes en los planos basales de la montmorillonita a valores de pH y fuerza iónica bajos (pH=4,5, I=0,006 M). A valores de pH y fuerza iónica intermedios (pH=6,8, I=0,1 M) encontraron que los complejos de esfera interna en las aristas de la montmorillonita eran mayoritarios, mientras que a valores de pH intermedios y fuerza iónica baja (pH=6,8, I=0,006) existían tanto complejos de esfera interna como externa.

Gräfe et al. (2008) usaron XRF y XAS para estudiar la especiación de arsénico en un suelo contaminado con cromo, cobre y arseniato, para determinar los efectos de estos metales en la especiación de arsénico. Los datos analizados mostraron que el arsénico se distribuía entre los precipitados amorfos de cobre-arsénico y los complejos adsorbidos en la superficie de goetita y gibsitita. Además, también identificaron en el suelo scorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y otros precipitados minerales.

Hesterberg et al. (1999) utilizaron la técnica XANES para investigar la especiación de fosfato en óxidos de hierro y aluminio y también mostraron mediante la misma técnica que la fase predominante en un suelo era un fosfato de calcio. Khare et al. (2004, 2005) determinaron mediante XANES la distribución de fosfato adsorbido en mezclas de óxidos de hierro y aluminio. En dichos estudios analizaron la zona del pre-borde del espectro, ya que la intensidad de este pico para el fosfato unido a hierro depende del número de enlaces Fe-O-P. De este modo determinaron la proporción de fosfato unido a hierro frente al fosfato unido a aluminio en las mezclas.

Uno de los objetivos de la técnicas de XAS es caracterizar las diferentes especies presentes en suelos a nivel molecular o mineralógico y desarrollar una conexión entre la especiación y la reactividad química. Normalmente, la investigación se realiza sobre sistemas modelo de componentes del suelo ya que permite disminuir la complejidad de la matriz y, por tanto, incrementar la especificidad de la caracterización de las especies para, posteriormente, trasladar los resultados al suelo. En general, las técnicas de XAS y otros análisis espectroscópicos a nivel molecular ayudan a relacionar los sistemas modelo y los suelos de diferentes formas:

1. Los espectros XANES de los sistemas modelo se utilizan para realizar el ajuste de los espectros de las muestras de suelo (Kelly et al., 2008).
2. El análisis mediante XANES de los suelos muestra qué especies químicas (fases adsorbidas o precipitadas) están presentes. De esta manera, se proporciona una base para las especies que deben ser consideradas en los modelos químicos.
3. Una mejor comprensión del enlace molecular del elemento de interés en los sistemas modelo provoca una mayor especificidad en la caracterización de especies en el suelo.

El aumento del uso de estas técnicas y su importancia a la hora de afrontar multitud de estudios medioambientales, dan como resultado la creación de un nuevo campo multidisciplinar conocido con el nombre de *ciencia medioambiental molecular*. Este campo se dedica al estudio de las formas químicas y físicas, analizando también la distribución de especies a nivel molecular en suelos, sedimentos, residuos, aguas y en la atmósfera.

## 3.2. Materiales y métodos

Los experimentos de absorción de rayos X se llevaron a cabo con algunos óxidos minerales de referencia (goetita, hematita y maghemita) y con las muestras de dos horizontes de un suelo ferrálico. También se analizaron las muestras anteriores con arseniato y molibdato adsorbidos, aniones de interés medioambiental debido a que pueden actuar como potenciales contaminantes. Para realizar los estudios de reactividad de estos aniones en las muestras se realizaron experimentos de adsorción en los que el compuesto de interés (arseniato o molibdato) se pone en contacto con la suspensión del suelo durante 24 h, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los experimentos se realizaron a dos valores de pH distintos, 5 y 8, empleando  $\text{KNO}_3$  como electrolito inerte para ajustar la fuerza iónica a 0,1 M. Al cabo de las 24 h, se centrifugaron las suspensiones para separar el sólido del sobrenadante, reservando dicho sólido para las posteriores medidas de XAS.

Para los análisis de absorción de rayos X se situó la muestra en forma de pasta en un portamuestras, que consiste en un soporte de aluminio con huecos de 0,5 cm de diámetro, y a continuación se selló por ambos lados con cinta Kapton (CHR Industries, New Haven, CT) transparente a las radiaciones (figura 3.9).

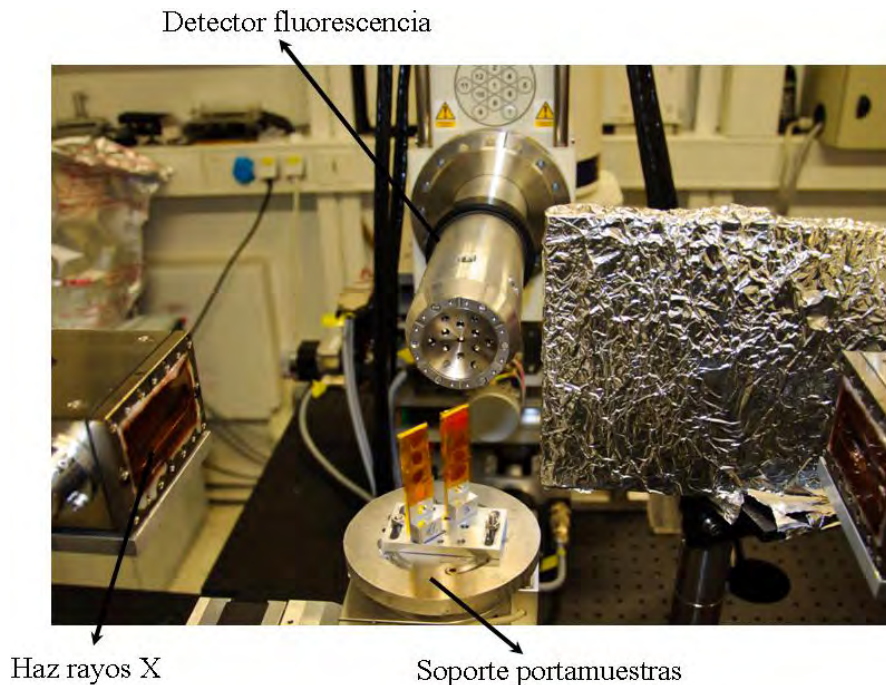
Los experimentos de absorción de rayos X se realizaron en la línea BM25 CRG SpLine que opera en el *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* en Grenoble, Francia. Esta línea se divide a su vez en dos ramas, dedicándose la rama A (BM25A) a los experimentos de XAS, que fue la que se utilizó para el trabajo que se describe. En dicha línea, las medidas de absorción de rayos X se pueden realizar con una energía que varía entre los 5 keV y 45 keV, escaneando así los





**Figura 3.9:** Portamuestras utilizados para las medidas de absorción de rayos X.

bordes de absorción para la mayoría de las especies químicas importantes. Todos los componentes ópticos de la línea se encuentran en una cámara a alto vacío y se utiliza una ventana de berilio de 500 micras que separa la línea y el anillo de almacenamiento. El monocromador está compuesto por dos cristales de Si(1 1 1), siendo uno de ellos enfriado mediante agua y el otro se mantiene a temperatura ambiente.



**Figura 3.10:** Equipo de fluorescencia de rayos X en la línea BM25 del ESRF.

Las medidas se llevaron a cabo en el modo de fluorescencia, debido a que la concentración de cada elemento a analizar en las muestras es relativamente baja. Para la realización de estas medidas se empleó un detector de estado sólido paralelo al campo eléctrico de los rayos X incidentes, como se muestra en la figura 3.10.

Los espectros de absorción en el borde  $K$  del Fe se obtuvieron irradiando las muestras con energía de rayos X entre 7050 y 7250 eV, con pasos de 0,5-10 eV entre el pre-borde y las regiones del espectro EXAFS, registrando la intensidad de fluorescencia a las distintas energías a temperatura ambiente. Para cada espectro, se promediaron las señales de entre 3 y 7 barridos, se eliminó la absorbancia de fondo y se normalizó la absorción atómica a la unidad. La intensidad del haz incidente se monitorizó para obtener el valor de  $I_0$ , necesario para efectuar la normalización de la señal. El calibrado de energía se hizo con una lámina de Fe elemental (borde  $K$  7112 eV).

El mismo procedimiento fue empleado para obtener los espectros en el borde  $K$  del Mo (20000 eV) y del As (11867 eV). En el caso del Mo se hizo un barrido entre 19900 y 20600 eV recogiendo los espectros de fluorescencia a temperatura ambiente, mientras que para el As el intervalo de energías va desde los 11700 a 12500 eV.

Todos los espectros de absorción fueron evaluados con el programa Athena (Ravel y Newville, 2005), que permite examinar las regiones XANES y EXAFS. Analizando los espectros después de la corrección de la línea base y la normalización en cada punto, se puede evaluar la especiación de Fe, Mo y As tanto en los óxidos de referencia como en las muestras de suelo.

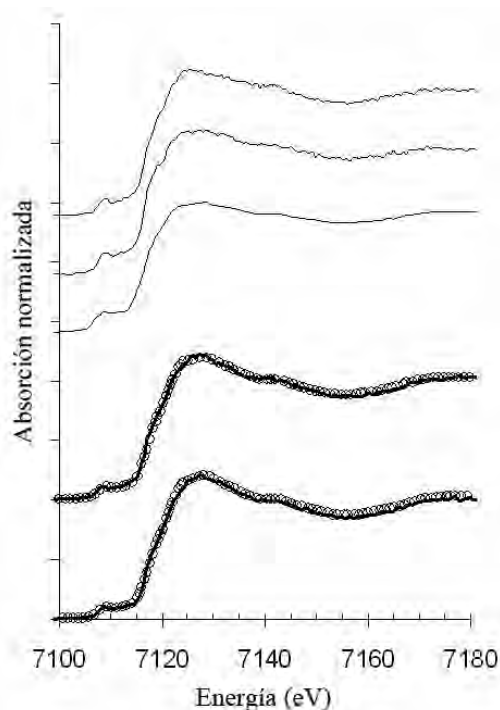
Para los espectros XANES del Fe se realizaron ajustes mediante combinación lineal (Linear Combination Fitting, LCF) a partir de los espectros normalizados de hematita, maghemita y goetita como materiales de referencia para los dos horizontes del ferralsol. El análisis mediante LCF consiste en obtener los mejores ajustes utilizando desde 1 hasta  $n$  componentes de referencia minimizando la suma normalizada de los residuales al cuadrado. El número y tipo de compuestos de referencia fue elegido en base a los estudios de caracterización previos, en los que se utilizaron entre otras técnicas la XRD (sección 2.4.2). Los espectros XANES del Mo y As sobre las muestras de suelo fueron evaluados cualitativamente debido a la falta de compuestos de referencia analizando posibles desplazamientos del borde de absorción así como las características del pre-borde.

Los datos de los espectros EXAFS fueron analizados en el intervalo de 3 a 10 Å en el espacio  $k$  y en el intervalo de 0–6 Å en el espacio  $R$ . La evaluación del espectro EXAFS en el espacio  $R$  permite estimar las distancias interatómicas y los posibles complejos de adsorción formados comparando las distancias obtenidas en el presente estudio con los datos bibliográficos existentes.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. XAS en el borde $K$ del Fe

Los espectros XANES de Fe de los materiales de referencia y de los dos horizontes del ferralsol presentan una forma muy similar que es característica de los compuestos que contienen  $\text{Fe}^{3+}$  (figura 3.11). Se puede observar que los espectros XANES en el borde  $K$  de óxidos e hidróxidos de metales de transición poseen un borde de absorción abrupto a  $\sim 7120$ , de alta intensidad, con un decaimiento a partir de dicho borde. Además, estos óxidos e hidróxidos presentan un pico pre-borde si el átomo excitado no es centrosimétrico, como por ejemplo cuando se coordina tetraédricamente. Este pre-borde puede ser atribuido a las transiciones  $1s \rightarrow 3d$  de los electrones del hierro. Aunque la transición  $1s \rightarrow 3d$  es una transición prohibida por las reglas de selección, se hace posible debido a la hibridación de orbitales  $3d-4p$  en complejos no centrosimétricos (Westre et al., 1997). Además del tipo de coordinación, el estado de oxidación y la distancia a los átomos vecinos influyen en la forma, intensidad y energía del pre-borde (Wilke et al., 2001).



**Figura 3.11:** Espectros XANES en el borde  $K$  del Fe de los materiales de referencia goetita (Goe), hematita (Hm) y maghemita (Mh) y de las muestras Ap1 y Bw1. Las líneas son los datos experimentales y los círculos representan el ajuste teórico mediante LCF.

En los espectros XANES en el borde  $K$  del Fe de los materiales de referencia (figura 3.11) se puede apreciar un pequeño máximo a  $\sim 7145$  eV, observado también en otros óxidos e hidróxidos de hierro, como la lepidocrocita (Voegelin et al., 2010). Probablemente esta característica es indicativa de un mayor grado de polimerización del hierro en este tipo de compuestos, a diferencia de los espectros de minerales como la escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o strengita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en los que desaparece este máximo a  $\sim 7145$  eV y aparece otro a  $\sim 7135$  eV debido a que los octaedros de Fe no se encuentran unidos directamente entre sí (Voegelin et al., 2010). Este máximo relativo a  $\sim 7145$  eV se encuentra presente en las dos muestras del suelo, por lo que parece confirmarse un cierto grado de polimerización del hierro en el suelo ferrálico y, probablemente, una ausencia de minerales como los mencionados escorodita o strengita.

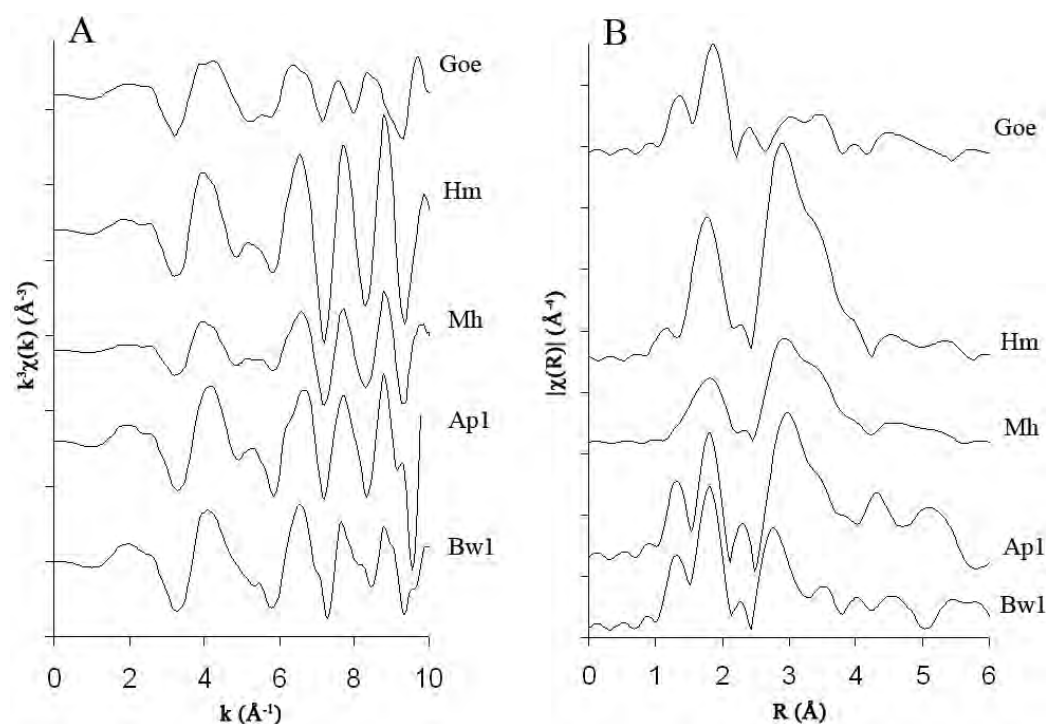
Se escogieron como compuestos de referencia para realizar el LCF los óxidos de hierro hematita, maghemita y goetita, en base a los análisis previos mediante XRD de las muestras del suelo ferrálico. Como era de esperar, los resultados de LCF (tabla 3.1) confirman la presencia de los óxidos de hierro de referencia en las muestras de suelo (figura 3.11), destacando una presencia mayoritaria de hematita.

**Tabla 3.1:** Porcentajes de los materiales de referencia en los horizontes del suelo obtenidos mediante LCF de los espectros XANES en el borde  $K$  del Fe.

	Goetita (%)	Hematita (%)	Maghemita (%)
Ap1	$31,3 \pm 1,6$	$61,7 \pm 2,4$	$7,0 \pm 2,9$
Bw1	$20,7 \pm 1,7$	$73,2 \pm 2,6$	$6,1 \pm 3,1$

Los espectros EXAFS del Fe en los óxidos de referencia y en las dos muestras del ferralsol se muestran en la figura 3.12A. Aunque todos los espectros presentan algunas diferencias en la amplitud de las oscilaciones, son bastante similares, confirmando los resultados obtenidos mediante LCF de los espectros XANES, es decir, se confirma que existe una contribución de los compuestos de referencia en las muestras del suelo. Para pasar del espacio  $k$  al espacio  $R$  en los espectros EXAFS se realiza la transformada de Fourier (FT) de dichos espectros, obteniendo las funciones de distribución radial que aportan información relacionada con las distancias interatómicas.

En todos los espectros FT-EXAFS (figura 3.12B) se observa una contribución debida a la retrodispersión de los O de la primera esfera de coordinación a  $1,9$  Å, junto con otras contribuciones debidas a esferas de coordinación más externas entre  $2$  y  $4$  Å. En la goetita, se observan las distancias interatómicas de varios enlaces en el Fe octaédrico a  $3,05$  Å y  $3,28$  Å compartiendo arista y a  $3,5$  Å compartiendo vértices. Para la hematita, el espectro concuerda con otros encontrados en la



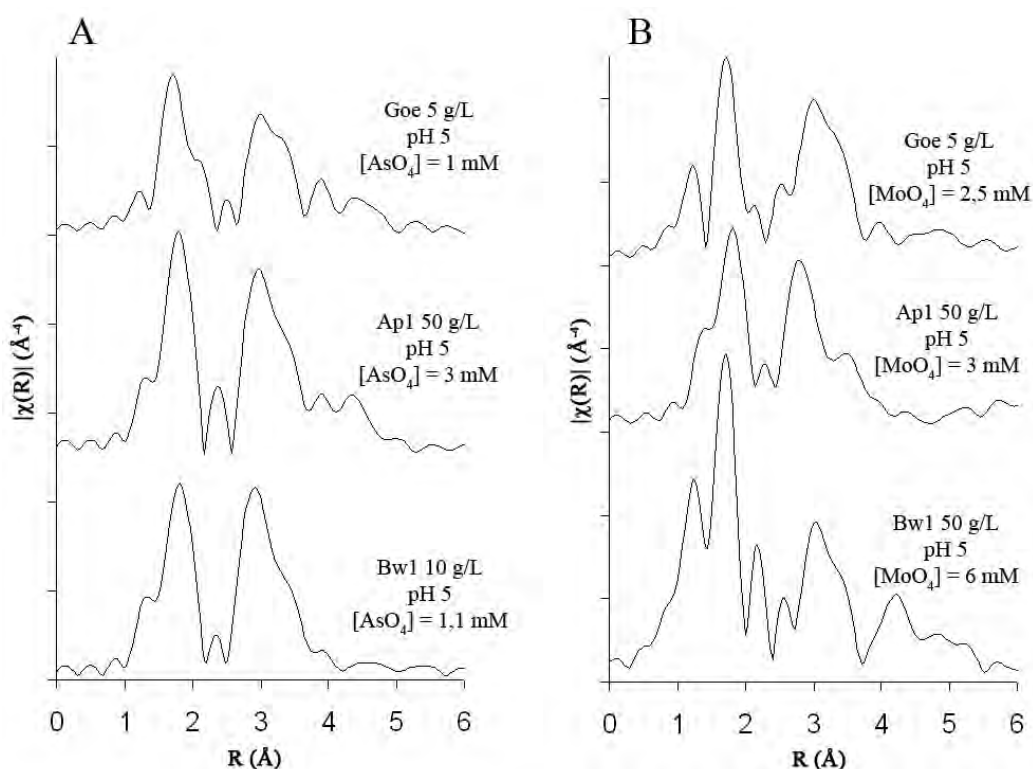
**Figura 3.12:** (A) Espectros EXAFS en el borde  $K$  del Fe de los materiales de referencia goetita (Goe), hematita (Hm) y maghemita (Mh) y de las muestras Ap1 y Bw1. (B) Transformadas de Fourier de los espectros EXAFS de las mismas muestras.

bibliografía (O'Day et al., 2004; Rick y Arai, 2011) y se pueden distinguir dos distancias Fe-Fe a 2,8 y 3,3 Å (figura 3.12B) correspondientes a las distancias entre los octaedros cuando comparten arista y vértices, respectivamente. Las distancias encontradas para la hematita son similares a las correspondientes de la maghemita, confirmando también la presencia en este último óxido de hierro octaédrico compartiendo aristas y vértices. Las distancias interatómicas encontradas para el suelo ferrálico son similares a las encontradas para los diferentes óxidos de referencia, indicando, como era de esperar, la presencia de hierro octaédrico.

**Tabla 3.2:** Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde  $K$  del Fe.

Óxido	Distancia Fe-Fe / Å	Interacción
Goetita	3,05 y 3,28	octaedros compartiendo arista
Goetita	3,50	octaedros compartiendo vértices
Hematita	2,8	octaedros compartiendo arista
Hematita	3,3	octaedros compartiendo vértices

Se realizaron los espectros EXAFS en el borde  $K$  del Fe en las muestras de goetita y del suelo ferrálico (Ap1 y Bw1) que contienen arseniato o molibdato adsorbido. La transformada de Fourier de los espectros de dichas muestras se presenta en la figura 3.13 (ver Apéndice A para el resto de espectros EXAFS en el espacio  $k$ ). En estos espectros resulta complicado hacer una asignación de las distancias interatómicas, ya que existe un solapamiento entre las distancias Fe-Fe y Fe-As ó Fe-Mo en la segunda esfera de coordinación (2–4 Å) (tabla 3.2). En general, parece



**Figura 3.13:** Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde  $K$  del Fe con (A) arseniato y (B) molibdato adsorbidos.

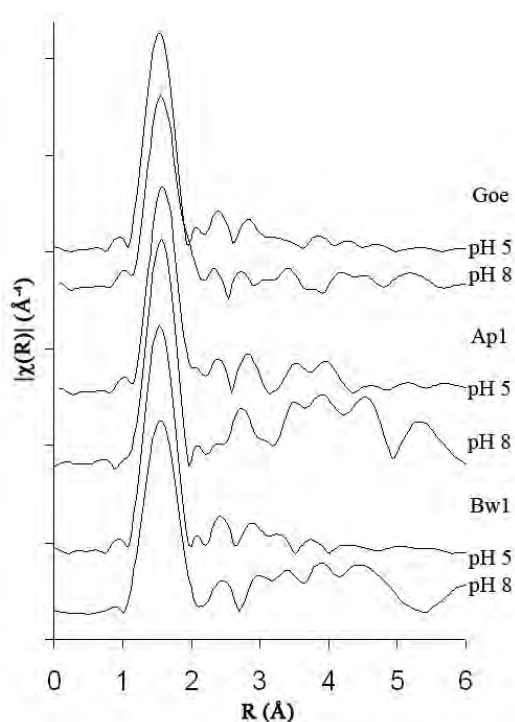
que existe una disminución en la intensidad del pico en esta segunda esfera de coordinación (figura 3.13) en relación a la altura del pico de la retrodispersión del O (1,9 Å), debida probablemente a las interacciones del Fe con los aniones adsorbidos. Este resultado es similar al propuesto por Voegelin et al. (2010), quienes analizaron el efecto del anión fosfato sobre muestras de precipitados de hierro mediante absorción de rayos X. Los autores de dicho trabajo encontraron una mayor disminución en la intensidad del pico en la segunda esfera de coordinación a medida que aumentaba la proporción de fosfato en la muestra, concluyendo que el fosfato limita la polimerización del hierro. Hay que tener en cuenta que el fosfato se comporta de forma similar a los aniones arseniato y molibdato, ya que poseen estructuras análogas. Es probable, por tanto, que dichos aniones actúen de la misma manera

cuando están adsorbidos sobre muestras de goetita y suelo ferrálico dando lugar a oligómeros de  $\text{Fe}^{3+}\text{-AsO}_4$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{-MoO}_4$ , es decir, limitando la polimerización del  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 3.3.2. XAS en el borde $K$ del As

Los espectros XANES en el borde  $K$  del As para ambos horizontes del ferralsol son prácticamente indistinguibles (Apéndice B, figura B.1). El salto de absorción se produce en torno a los 11875 eV, característica típica de los compuestos que poseen As(V) y que los diferencian de los compuestos de As(III), en los que el salto de absorción se produce a energías menores (11865 eV) (Voegelin et al., 2007). La posición del salto de absorción en las muestras de suelo indica que los compuestos de As(V) dominan la especiación del arsénico, no teniendo lugar reacciones redox durante la adsorción del arseniato.

Los espectros EXAFS en el borde  $K$  del As para el óxido mineral de referencia goetita y las muestras del ferralsol se registraron con As(V) adsorbido a dos valores de pH distintos (pH 5 y pH 8). Las distancias interatómicas deducidas mediante la interpretación de las funciones de distribución radial de la figura 3.14 se encuentran recogidas en la tabla 3.3. Dichas funciones de distribución radial están



**Figura 3.14:** Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde  $K$  del As de la goetita (Goe) y de los horizontes del suelo (Ap1 y Bw1).

caracterizadas por un primer pico a 1,7 Å común a todos los espectros y que es debido a la interacción del arsénico con los átomos de oxígeno de la primera esfera de coordinación del oxianión.

**Tabla 3.3:** Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde  $K$  del As para la goetita y las muestras Ap1 y Bw1.

Distancia As(V)-Fe / Å	Tipo complejo
2,8–2,9	Bidentado mononuclear
3,3–3,4	Bidentado binuclear
3,5–3,7	Monodentado

Atendiendo a los resultados encontrados en la bibliografía (Apéndice C, tabla C.1), existen diversas estructuras con las que el As(V) puede adsorberse en las superficies minerales de hierro (figura 3.15). La distancia encontrada a 3,5–3,7 Å correspondiente a la interacción As–Fe es característica de un tipo de complejo monodentado que comparte vértices (tetraedro-octaedro). Es probable que este complejo tenga una mayor influencia a valores de pH elevados ya que en los espectros aparecen a pH 8 picos de una mayor intensidad que los que aparecen a pH más ácido (pH 5).

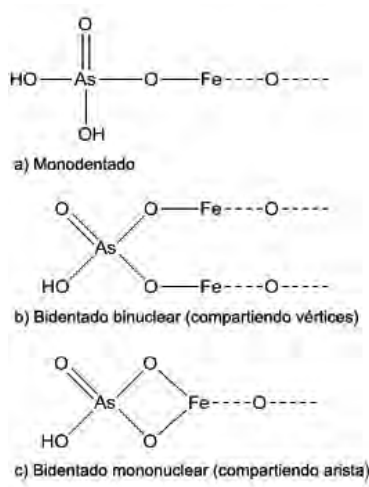
Otras interacciones As–Fe comunes en óxidos de hierro son las distancias a 2,8–2,9 Å y a 3,2–3,4 Å, correspondientes al complejo bidentado mononuclear compartiendo arista y bidentado binuclear compartiendo vértices, respectivamente (Voegelin et al., 2007). De acuerdo con las funciones de distribución radial (figura 3.14) se puede suponer la existencia de dichos complejos tanto en la goetita como en las muestras de suelo a los dos valores de pH estudiados. En general, la presencia del complejo bidentado compartiendo arista parece mayoritaria debido a una mayor intensidad en el espectro EXAFS.

Hay que destacar también la posible presencia de un precipitado de scorodita a valores de  $\text{pH} \geq 8$  en las muestras de suelo, ya que aparece un pico a 4,5 Å, producido probablemente por la interacción As–As que tiene lugar en este mineral.

Además, en una primera aproximación, no se aprecian interacciones As–Al en las muestras de suelo, ya que no aparece el pico característico de estas interacciones a una distancia de 3,2 Å (Arai et al., 2001; Voegelin et al., 2007). De todos modos, no se puede descartar completamente la interacción del As con el Al debido a que es complicado resolver y distinguir estas distancias de las pertenecientes a los complejos bidentados compartiendo vértices (As–Fe) a 3,3–3,4 Å. De confirmarse la ausencia de estas interacciones As–Al se podría concluir que la principal fase reactiva en las muestras de suelo analizadas serían los óxidos de hierro.

Las distancias interatómicas encontradas en las muestras estudiadas coinciden con valores encontrados en la bibliografía para los distintos complejos de As(V) identificados en óxidos de hierro (Apéndice C, tabla C.1). En base a estos estudios,





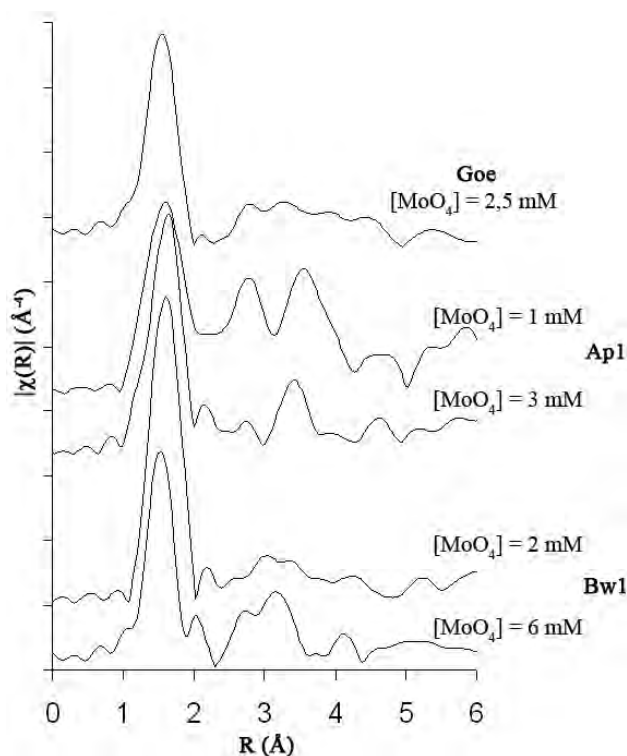
**Figura 3.15:** Estructura de los complejos de arsénico que se pueden formar sobre la superficie de los óxidos de hierro.

se puede decir que las distancias interatómicas en los distintos óxidos estudiados son muy similares entre sí y, aunque resulta complicado hacer una predicción acerca de la posible presencia de uno u otro óxido de referencia en el suelo ferrálico, parece claro que existe una contribución importante por parte de los óxidos de hierro. En general, las mismas distancias aparecen tanto en los óxidos de referencia como en los dos horizontes del ferralsol del presente trabajo, por lo que parece razonable emplear un óxido de hierro como la goetita como aproximación para el estudio de la reactividad de aniones en la interfase sólido-disolución de este tipo de suelos.

### 3.3.3. XAS en el borde *K* del Mo

Los espectros XANES de las muestras de suelo ferrálico con molibdeno adsorbido se presentan en la figura B.2 del Apéndice B. Se puede observar un pico de pre-borde en ambos horizontes a 19990 eV, atribuido a las transiciones  $1s \rightarrow 4d$ , y que es indicativo de una coordinación tetraédrica del Mo(VI) en las condiciones de la reacción (George et al., 2009). Sin embargo, esta existencia del pico de pre-borde en el espectro XANES no permite descartar la presencia de complejos de molibdeno en forma octaédrica, aunque debido a la intensidad del pico de pre-borde se puede decir que la mayoría del molibdeno se encuentra presente en forma tetraédrica.

Los espectros FT-EXAFS en el borde *K* del Mo se presentan en la figura 3.16. Debido a la analogía entre las estructuras de los complejos de molibdato y otros complejos como arseniato o cromato (Fendorf et al., 1997), las distancias interatómicas en los complejos tetraédricos de molibdeno serán similares a las distancias existentes en los complejos de arsénico ó cromo. Además, como se comentó anteriormente, en el caso del Mo es necesario tener en cuenta que también puede formar



**Figura 3.16:** Espectros EXAFS en el borde  $K$  del Mo en muestras de goetita (Goe) y del suelo ferrálico (Ap1 y Bw1) a pH 5.

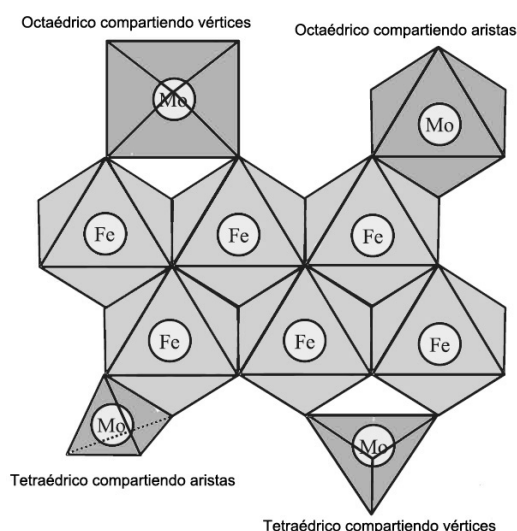
complejos octaédricos en la interfase sólido-disolución de los óxidos de hierro y que, bajo determinadas condiciones, puede polimerizar (Arai, 2010; Kashiwabara et al., 2011).

En la tabla 3.4 se encuentran las distancias interatómicas para la segunda esfera de coordinación deducidas a partir de los espectros EXAFS de la goetita y de las muestras de ambos horizontes del ferralsol. Analizando las funciones de distribución radial para el molibdeno (figura 3.16) se puede observar que todas las muestras presentan un pico intenso producido por la retrodispersión de los O de la primera esfera de coordinación del oxianión a una distancia interatómica de 1,6 Å. En la segunda esfera de coordinación, aparece un pico a  $\sim 2,7$  Å debido a la interacción Mo-Fe del complejo bidentado mononuclear, en donde el tetraedro del  $\text{MoO}_4$  comparte una arista con el octaedro del  $\text{FeO}_6$  (figura 3.17). Este pico a  $\sim 2,7$  Å aparece tanto en la goetita como en las muestras de suelo analizadas, indicando la importancia de los óxidos de hierro en la reactividad de un suelo ferrálico. Esta distancia concuerda con las encontradas en la bibliografía para el mismo tipo de complejo en óxidos de hierro sobre los que se adsorbieron aniones análogos (complejos de As(V) o Cr(VI) con distancias entre 2,6–2,8 Å) (Waychunas et al., 1993; Fendorf et al., 1997). Se puede observar otro pico a una distancia interató-

**Tabla 3.4:** Distancias interatómicas de la segunda esfera de coordinación en los espectros EXAFS en el borde  $K$  del Mo para la goetita y las muestras Ap1 y Bw1. (Td=Tetraedro; Oh=Octaedro).

Distancia Mo(VI)-Fe / Å	Tipo complejo
2,7-2,8	Bidentado mononuclear Td-Oh
3,0-3,2	Bidentado mononuclear Oh-Oh
3,4-3,6	Bidentado binuclear Oh-Oh ó Td-Oh

mica de  $\sim 3,1$  Å, aunque únicamente aparece en las muestras del horizonte Bw1, correspondiente probablemente a un complejo bidentado mononuclear con el Mo en forma octaédrica que comparte aristas con el octaedro del hierro (figura 3.17). Este complejo octaédrico compartiendo aristas fue identificado a una distancia de



**Figura 3.17:** Representación de los posibles complejos tetraédricos y octaédricos de Mo(VI) en la interfase sólido-disolución.

$\sim 3,2$  Å en goetita por Arai (2010), el cual concluía que la retención de este tipo de complejos octaédricos de Mo(VI) ocurre solamente a valores de pH ácidos ( $\text{pH} \leq 5$ ).

Recientemente Kashiwabara et al. (2011) a partir de estudios de XAS proponen la existencia de este tipo de complejos superficiales con Mo coordinado octaédricamente a valores de pH básicos (pH 8) en los óxidos de hierro goetita y hematita. Además, concluyen que la proporción de complejos superficiales con Mo en forma tetraédrica:complejos superficiales con Mo en forma octaédrica es de 50 %:50 % para la goetita y un 20 %:80 % para la hematita a ese valor de pH. Parece claro, por tanto, que en la hematita se ve favorecida la formación de complejos de Mo en forma octaédrica. Esto podría ser una explicación de la existencia del pico

del complejo bidentado mononuclear con Mo octaédrico ( $\sim 3,1 \text{ \AA}$ ) únicamente en el horizonte Bw1. Dicho horizonte presenta un mayor contenido de hematita con respecto al horizonte más superficial (Ap1) en el que la goetita parece tener una mayor contribución (tabla 3.1).

Existe un tercer tipo de complejos: bidentados binucleares compartiendo vértices. En este caso se produce una interacción Mo-Fe que se pone de manifiesto por la existencia de un pico en el espectro FT-EXAFS del Mo a una distancia que se encuentra en el intervalo de  $3,4\text{--}3,6 \text{ \AA}$ . En este caso, existe un problema para distinguir entre complejos superficiales con Mo en forma octaédrica o tetraédrica. La distancia Mo-Fe en los complejos tetraédricos es menor ( $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ) que la correspondiente a los octaédricos ( $\sim 3,5 \text{ \AA}$ ), pero resulta complicado descartar la existencia de alguno de ellos, ya que puede ocurrir que el octaedro del Mo se encuentre distorsionado, provocando una disminución en la distancia interatómica esperada. En el presente estudio, y en base a lo expuesto anteriormente, es probable que existan distintas proporciones de complejos octaédricos y tetraédricos en las muestras analizadas. En cualquier caso, sería necesario realizar un análisis en mayor profundidad (tratamiento de datos mediante el ajuste de la ecuación de EXAFS) para poder distinguir entre ambos tipos de coordinación.

Un aspecto importante en la química del Mo es la polimerización. Este es un proceso bien conocido en el análisis de fosfato en disolución mediante el método de espectroscopía UV-vis del azul de Mo, en donde una disolución ácida favorece la formación de complejos de Mo polimérico,  $\text{P}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (Murphy y Riley, 1962). Por este motivo, es lógico pensar que el proceso de polimerización se verá favorecido cuando la concentración de Mo es elevada y a valores de pH bajos (Arai, 2010; Kashiwabara et al., 2011). Esta polimerización puede ser identificada mediante el estudio del espectro FT-EXAFS ya que aparece un pico a  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  debido a la interacción Mo-Mo (Arai, 2010). En las muestras del presente trabajo no se aprecia dicho pico, por lo que una polimerización de Mo en la superficie de la goetita o de las muestras de suelo ferrálico puede ser descartada en las condiciones analizadas.

A modo de comparación, en la tabla 3.5 se presentan distancias encontradas en la bibliografía para distintos complejos de molibdeno, obtenidas mediante estudios de XAS.

Las distancias interatómicas identificadas en el espectro FT-EXAFS de la goetita del presente trabajo se ven reflejadas en ambos horizontes del ferralsol, a excepción de la distancia  $\sim 3,1 \text{ \AA}$  que sólo aparece en el horizonte Bw1, correspondiente al complejo bidentado con molibdeno en forma octaédrica compartiendo vértices. Por tanto, al igual que ocurría en el caso del arsénico, parece coherente emplear la goetita como aproximación para estudiar la reactividad de ambos horizontes frente al molibdeno.

**Tabla 3.5:** Distancias interatómicas en el espectro EXAFS en el borde  $K$  del Mo para óxidos de hierro.

Interacción	Distancia / Å	Óxido Fe	Tipo Complejo	Referencia
Mo(VI)-O	1,73	Goetita	Td	Arai (2010)
	1,75	Goetita	Oh ecuatorial	Arai (2010)
	2,02	Goetita	Oh axial	Arai (2010)
Mo(VI)-Fe	2,81	Goetita	Bidentado Mononuclear	Arai (2010)
	2,85	Goetita	Bidentado Mononuclear	Td-Oh
	3,11	Hematita	Bidentado Mononuclear	Td-Oh
	3,29	Hematita	Bidentado Binuclear	Oh-Oh
	3,48	Goetita	Bidentado Binuclear	Td-Oh
	3,53	Goetita	Bidentado Binuclear	Td-Oh
	3,57	Goetita	Bidentado Binuclear	Oh-Oh
Mo-Mo (polímero)	2,50	Goetita	Bidentado Binuclear	Oh-Oh
				Arai (2010)

## Bibliografía

- Ajiboye, B., Akinremi, O. O., Hu, Y., Jörgensen, A., 2008. XANES speciation of phosphorus in organically amended and fertilized vertisol and mollisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72, 1256–1262.
- Arai, Y., 2010. X-ray absorption spectroscopic investigation of molybdenum multi-nuclear sorption mechanism at the goethite-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8491–8496.
- Arai, Y., Elzinga, E. J., Sparks, D. L., 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 235, 80–88.
- Arai, Y., Fuller, C., 2012. Effects of sulfate ligand on uranyl carbonate surface species on ferrihydrite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 365, 268–274.
- Bajt, S., Sutton, S., Delaney, J., 1994. X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5209–5214.
- Bargar, J., Brown Jr., G., Parks, G., 1998. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(II)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 193–207.
- Bonnin-Mosbah, M., Métrich, N., Susini, J., Salomé, M., Massare, D., Menez, B., 2002. Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochim. Acta B* 57, 711–725.
- Borch, T., Masue, Y., Kukkadapu, R. K., Fendorf, S., 2007. Phosphate imposed limitations on biological reduction and alteration of ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 41, 166–172.
- Brown, Jr., G. E., Calas, G., Hemley, R. J., 2006. Scientific advances made possible by user facilities. *Elements* 2, 23–30.
- Brown, Jr., G. E., Parks, G. A., 2001. Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *Int. Geol. Rev.* 43, 963–1073.
- Brown, Jr., G. E., Parks, G. A., O'Day, P. A., 1995. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. En: Vaughan, D., Patrick, R. (Eds.), *Mineral Surfaces*. Vol. 5 de The Mineralogical Society Series. Chapman and Hall, London, pp. 129–183.

- Catalano, J. G., Park, C., Fenter, P., Zhang, Z., 2008. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1986–2004.
- Delaney, J. S., Dyar, M. D., Sutton, S. R., Bajt, S., 1998. Redox ratios with relevant resolution: Solving an old problem by using the synchrotron microXANES probe. *Geology* 26, 139–142.
- Dyar, M. D., Delaney, J. S., Sutton, S. R., 2001. Fe XANES spectra of iron-rich micas. *Eur. J. Mineral.* 13, 1079–1098.
- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R., Vaughan, D. J., 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1757–1762.
- Fendorf, S. E., Eick, M. J., Grossl, P., Sparks, D. L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31, 315–320.
- Fendorf, S. E., Sparks, D. L., Lamble, G. M., Kelley, M. J., 1994. Applications of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1583–1595.
- Foster, A. L., Brown Jr., G. E., Tingle, N. T., Parks, G. A., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Miner.* 83, 553–568.
- George, S. J., Drury, O. B., Fu, J., Friedrich, S., Doonan, C. J., George, G. N., White, J. M., Young, C. G., Cramer, S. P., 2009. Molybdenum X-ray absorption edges from 200 to 20,000 eV: The benefits of soft X-ray spectroscopy for chemical speciation. *J. Inorg. Biochem.* 103, 157–167.
- Gräfe, M., Tappero, R. V., Marcus, M. A., Sparks, D. L., 2008. Arsenic speciation in multiple metal environments: I. Bulk-XAFS spectroscopy of model and mixed compounds. *J. Colloid Interface Sci.* 320, 383–399.
- Gunnars, A., Blomqvist, S., Johansson, P., Andersson, C., 2002. Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 745–758.
- Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Hodgson, K. O., Leckie, J. O., Parks, G. A., 1987. In situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science* 238, 783–786.

- Hesterberg, D., Zhou, W., Hutchison, K. J., Beauchemin, S., Sayers, D. E., 1999. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. *J. Synchrotron Radiat.* 6, 636–638.
- Inskip, W. P., Macur, R. E., Harrison, G., Bostick, B. C., Fendorf, S., 2004. Biomineralization of As(V)-hydrous ferric oxyhydroxide in microbial mats of an acid-sulfate-chloride geothermal spring, Yellowstone National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3141–3155.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Usui, A., 2011. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5762–5784.
- Kelly, S. D., Hesterberg, D., Ravel, B., 2008. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. En: Ulery, A. L., Drees, L. R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical Methods*. Soil Sci. Soc. Am., pp. 387–463.
- Khare, N., Hesterberg, D., Beauchemin, S., Wang, S.-L., 2004. XANES determination of adsorbed phosphate distribution between ferrihydrite and boehmite in mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 460–469.
- Khare, N., Hesterberg, D., Martin, J. D., 2005. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2152–2160.
- La Force, M. J., Fendorf, S., 2000. Solid-phase iron characterization during common selective sequential extractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1608–1615.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., Duarte, H. A., Alves, M. C. M., Ramos, A. Y., 2001. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1211–1217.
- Manceau, A., 1995. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)<sub>6</sub> edges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3647–3653.
- Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B., 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2467–2483.
- Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., Yarmoff, J. A., 2002. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5455–5461.



- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Newville, M., 2001. *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting. *J. Synchrotron Radiat.* 8, 322–324.
- O'Day, P. A., Chisholm-Brause, C. J., Towle, S. N., Parks, G. A., Brown Jr., G. E., 1996. X-ray absorption spectroscopy of Co(II) sorption complexes on quartz ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>). *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2515–2532.
- O'Day, P. A., Rivera Jr., N., Root, R., Carroll, S. A., 2004. X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *Am. Miner.* 89, 572–585.
- Randall, S. R., Sherman, D. M., Ragnarsdottir, K. V., 2001. Sorption of As(V) on green rust (Fe<sub>4</sub>(II)Fe<sub>2</sub>(III)(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>3H<sub>2</sub>O) and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1015–1023.
- Ravel, B., Newville, M., 2005. *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541.
- Rehr, J. J., Albers, R. C., 2000. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* 72, 621–654.
- Rick, A. R., Arai, Y., 2011. Role of natural nanoparticles in phosphorus transport processes in ultisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 335–347.
- Sherman, D. M., Randall, S. R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4223–4230.
- Strawn, D. G., Baker, L. L., 2009. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Pollut.* 157, 2813–2821.
- Strawn, D. G., Sparks, D. L., 1999. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 216, 257–269.
- Stumm, W., Huang, C. P., Jenkins, S. R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223–45.
- Toor, G. S., Peak, J. D., Sims, J. T., 2005. Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. *J. Environ. Qual.* 34, 687–697.

- Voegelin, A., Kaegi, R., Frommer, J., Vantelon, D., Hug, S. J., 2010. Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 164–186.
- Voegelin, A., Weber, F.-A., Kretzschmar, R., 2007. Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5804–5820.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J. A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251–2269.
- Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O., Solomon, E. I., 1997. A multiplet analysis of Fe K-edge 1s→3d pre-edge features of iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6297–6314.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown Jr., G. E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* 86, 714–730.
- Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Brown Jr., G. E., Catalano, J. G., McKinley, J. P., Qafoku, O., Smith, S. C., Szecsody, J. E., Traina, S. J., Warner, J. A., 2004. Chromium speciation and mobility in a high level nuclear waste vadose zone plume. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 13–30.

## Capítulo 4

# Análisis de la interfase sólido-disolución de goetita y ferrihidrita: Modelo de complejación superficial

*Todas las teorías son legítimas y ninguna  
tiene importancia. Lo que importa es lo  
que se hace con ellas.*

Jorge Luis Borges

**RESUMEN:** Este capítulo se centra en la descripción de modelos de complejación superficial y la aplicación del modelo CD-MUSIC para describir la carga superficial y la adsorción de fosfato sobre óxidos de hierro.

### 4.1. Introducción

Los modelos de complejación superficial desarrollados en los últimos años, basados principalmente en superficies minerales, se emplean para obtener mayor información sobre los procesos de adsorción de nutrientes y contaminantes, incluyendo el mecanismo de dicho proceso y el tipo de complejos superficiales formados. Estos modelos representan la adsorción en términos de la interacción entre el adsorbato y los grupos superficiales, y pueden precisar la localización de las especies adsorbidas en los diferentes planos de la doble capa eléctrica. Por tanto, es fundamental disponer de un modelo químico de adsorción que resuma el conocimiento que tenemos

del sistema en términos de ecuaciones de acción de masas y balance de materia. El modelo servirá, además, como herramienta de extrapolación, es decir, una vez que se han obtenido los parámetros químicos adecuados para unas determinadas regiones del espacio químico, el modelo permitirá estimar la especiación superficial y el reparto adsorbido/disuelto para unas condiciones diferentes a las del experimento. Es decir, los modelos de complejación superficial permitirán predecir el comportamiento y los cambios producidos en el sistema en situaciones donde los datos experimentales no están disponibles o son difíciles de obtener.

Para comprender los procesos biogeoquímicos en los sistemas naturales, como la biodisponibilidad de un determinado compuesto, la optimización de la fertilidad química de un suelo o la recuperación de suelos contaminados, y debido a la alta heterogeneidad de los mismos, es necesario realizar aproximaciones que permitan una interpretación satisfactoria de las reacciones que tienen lugar en la interfase sólido-disolución. Una de las aproximaciones que se utiliza para poder aplicar los modelos de complejación superficial a sistemas naturales complejos es la denominada “aditividad de componentes” (component additivity, CA). Consiste en representar la superficie del suelo como el ensamblaje de sus componentes, cuyas propiedades se pueden determinar por separado empleando datos y parámetros obtenidos para sistemas modelo, como son los óxidos minerales de hierro (Davis et al., 1998).

Por una parte, la aplicación de los modelos de complejación superficial a estos sistemas modelo resulta más sencillo debido a un mayor conocimiento estructural de los mismos y, por otro lado, dichos sistemas han sido ampliamente estudiados, por lo que existe mucha información bibliográfica al respecto, sobre todo en lo referente a óxidos minerales (Hiemstra et al., 1999; Weerasooriya et al., 2003; Hiemstra y van Riemsdijk, 2009; Loring et al., 2009; Antelo et al., 2010; Salazar-Camacho y Villalobos, 2010).

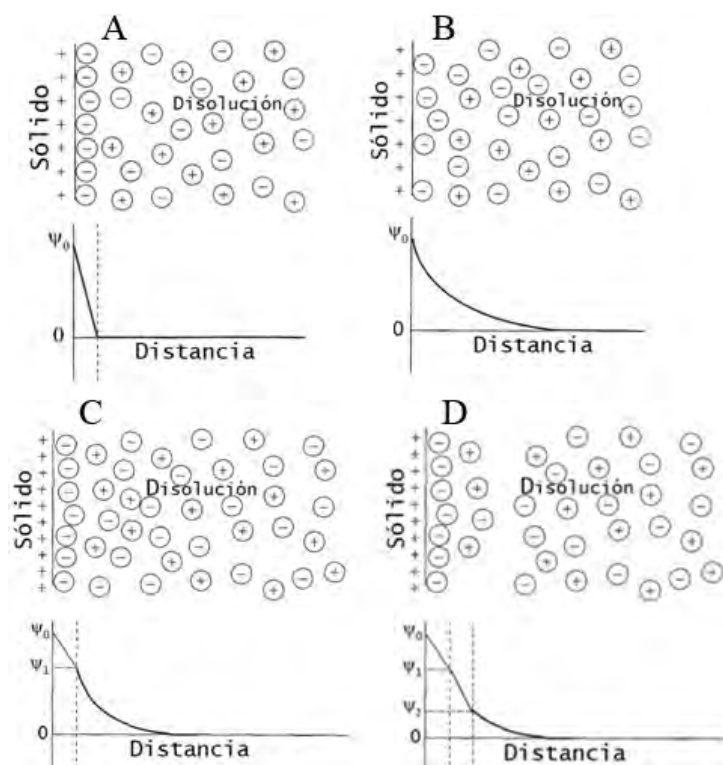
En esta parte del trabajo se pretende dar a conocer los modelos de complejación superficial y el porqué de su importancia para describir los procesos de adsorción que tienen lugar en la interfase sólido-disolución. Así se presenta como ejemplo la aplicación del modelo de complejación superficial CD-MUSIC para describir las propiedades de adsorción de la goetita y ferrihidrita, óxidos minerales de referencia que proporcionan los parámetros necesarios para calibrar el modelo que será aplicado a muestras naturales en posteriores capítulos.

## 4.2. La doble capa eléctrica

Previamente al desarrollo de los modelos de complejación superficial ya existían estudios de las interfases sólido-disolución. Una de las propiedades más llamativas de los coloides descrita por von Helmholtz (1879) es la existencia de una carga superficial, debida a la separación de cargas en la interfase. La carga superficial de las suspensiones coloidales se encuentra compensada por los contraiones presentes

en la fase acuosa dando lugar a una separación de cargas de signo opuesto, de esta forma se origina una interfase sólido-disolución que se denomina doble capa. La separación de carga produce un potencial electrostático  $\psi_0$  asociado al plano constituido por la superficie y es una medida de la energía por unidad de carga ( $V = J/C$ ). Este es el modelo más sencillo en el que los iones con carga opuesta a la carga presente en la superficie sólida se fijan sobre el sólido y neutralizan completamente su carga (figura 4.1A). De esta forma, el potencial disminuye hasta hacerse cero rápidamente de una manera poco real, ya que no se tiene en cuenta el movimiento térmico de iones y moléculas.

Gouy (1910) y posteriormente Chapman (1913) desarrollaron una teoría conocida como la doble capa difusa (diffuse double layer, DDL), que describe la distribución de iones cargados en función de la distancia a una superficie plana. Esta teoría incluye una descripción del potencial electrostático que disminuye de manera exponencial desde un cierto valor  $\psi_0$  en la interfase (distancia=0) hasta anularse a una distancia infinita de la superficie, es decir, en el seno de la disolución (figura 4.1B).



**Figura 4.1:** Modelos de la doble capa eléctrica. (A) Modelo electrostático de Helmholtz; (B) Doble capa de Gouy-Chapman; (C) Modelo de Stern y (D) Modelo de Grahame.

En esta teoría de Gouy-Chapman se introducen conceptos como la *distancia de Debye* ( $\kappa^{-1}$ ), que es una medida del espesor de la capa difusa y viene definida por la siguiente ecuación:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (4.1)$$

donde  $I$  es la fuerza iónica en mol/m<sup>3</sup>;  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío;  $\varepsilon$  es la permitividad relativa;  $k_B$  es la constante de Boltzmann;  $T$  es la temperatura absoluta;  $N_A$  es el número de Avogadro; y  $e$  es la carga del electrón. Hay que tener en cuenta que a medida que la fuerza iónica aumenta,  $\kappa^{-1}$  disminuye, por lo que se producirá una contracción de la capa difusa. Para un electrolito simétrico, la ecuación anterior se transforma en:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon R T}{2 z^2 F^2 c}} \quad (4.2)$$

siendo  $R$  la constante de los gases;  $z$  la carga de los iones del electrolito;  $F$  la constante de Faraday; y  $c$  la concentración molar del electrolito.

Stern (1924) amplió esta teoría de la doble capa definiendo un nuevo plano electrostático, la capa de Stern, que separa la carga de la capa difusa de la carga del plano superficial. Esta nueva capa de Stern tiene su fundamento en que los contraiones tienen un tamaño finito con su correspondiente distancia mínima de aproximación a la superficie. Stern propuso que en esta parte compacta de la doble capa, comprendida entre el plano superficial y la capa de Stern, los iones no debían ser considerados como cargas puntuales y también que los iones del electrolito se podían adsorber específicamente en el plano de Stern. Por tanto, este modelo de Stern postula dos regiones: la capa de Stern, adyacente a la superficie, con un comportamiento similar al postulado en el modelo de Helmholtz y en la cual el tamaño iónico es importante, y la capa difusa en la que se aplica la teoría de Gouy-Chapman, tratando a los iones como cargas puntuales (figura 4.1C).

Posteriormente, Grahame (1947) avanzaría en el estudio de la doble capa al considerar la existencia de un plano interno de máxima aproximación (*plano interno de Helmholtz*) hasta el que pueden llegar los iones adsorbidos específicamente junto con otro plano externo de máxima aproximación (*plano externo de Helmholtz*) que separa la capa compacta de la capa difusa (figura 4.1D).

Bockris et al. (1963) propusieron un modelo en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente con una distribución de planos electrostáticos similar a la propuesta por Grahame. Sugirieron que las moléculas de disolvente se reordenarían dependiendo de la presencia o ausencia de iones adsorbidos específicamente en la superficie. Las moléculas de agua se orientan de forma que cubren parte de la superficie formando una capa y, en ciertas posiciones, son reemplazadas por iones adsorbidos específicamente que son los únicos que pueden atravesar dicha capa de moléculas de agua. Estos iones adsorbidos se sitúan en el plano interno de Helmholtz. Por tanto, según este modelo, para que se produzca la adsorción es necesario que el ion se desprenda de su esfera de hidratación y que desplace una o

más moléculas de agua de la superficie. Los iones hidratados adsorbidos en el plano externo de Helmholtz están sometidos únicamente a interacciones electrostáticas.

Durante los años siguientes y hasta la actualidad se ha avanzado en el estudio de la doble capa eléctrica, si bien es cierto que muchos de los modelos de complejación superficial existentes se basan en los conceptos establecidos en el modelo de Gouy-Chapman hace ya un siglo.

### 4.3. Modelos de complejación superficial

Históricamente, para describir las reacciones de adsorción en minerales y suelos se han utilizado modelos empíricos combinados con aspectos teóricos. Con estos modelos los datos de adsorción se reproducen mediante ecuaciones sencillas de isotermas de adsorción. Una isoterma de adsorción es una representación de la concentración adsorbida sobre la superficie de un sólido frente a la concentración en disolución para diferentes concentraciones totales de las especies químicas consideradas. Normalmente, las ecuaciones de isotermas de adsorción describen bastante bien los datos experimentales, a pesar de su falta de fundamento teórico. El éxito de este tipo de ecuaciones es producto de su simplicidad y facilidad para calcular los parámetros ajustables. Entre estas ecuaciones empíricas ampliamente conocidas se pueden destacar el *coeficiente de reparto*, la *isoterma de adsorción de Langmuir* o la *isoterma de adsorción de Freundlich* (Sparks, 2003).

Aunque las ecuaciones de las isotermas de adsorción describen de modo satisfactorio los procesos de adsorción, deben ser consideradas como simples relaciones matemáticas empleadas para reproducir los datos experimentales. Debido a esto, los parámetros que se obtienen de las mismas son válidos únicamente para las condiciones en las que fue realizado el experimento y resulta inviable hacer predicciones en condiciones de pH, fuerza iónica o concentración distintas a la del experimento.

Un mayor conocimiento de la estructura de la doble capa eléctrica, junto con una mayor información acerca de las superficies minerales, conduce al desarrollo de los primeros modelos de complejación superficial empleados para describir la carga y los procesos de adsorción en la interfase sólido-disolución (Schindler y Kamber, 1968; Stumm et al., 1970; Schindler y Gamsjäger, 1972).

Los modelos de complejación superficial proporcionan descripciones moleculares de los procesos de adsorción usando una aproximación del equilibrio que define especies superficiales, reacciones químicas, balances de masa y balances de carga. Una de las mejoras que se introducen en los modelos de complejación superficial con respecto a los modelos empíricos se basa en considerar que la carga se distribuye entre el ion adsorbato y la superficie adsorbente. Además, estos modelos proporcionan una mejor comprensión de la estequiometría y reactividad de las especies adsorbidas.

La aplicación de modelos de complejación superficial a óxidos minerales para describir la carga y procesos de adsorción es amplia (Dzombak y Morel, 1990;

Venema et al., 1996; Lützenkirchen, 2006; Antelo et al., 2007; Hiemstra y van Riemsdijk, 2009; Karamalidis y Dzombak, 2010; Antelo et al., 2010), si bien su uso para describir la adsorción en arcillas minerales, materiales orgánicos y suelos es más limitado.

Entre los distintos modelos de complejación superficial existentes, algunos de los más utilizados son:

- Modelo de capacitancia constante (constant capacitance model, CCM) (Schindler y Kamber, 1968; Hohl y Stumm, 1976)
- Modelo de capa difusa (diffuse layer model, DLM) (Stumm et al., 1970; Dzombak y Morel, 1990)
- Modelo de triple capa (triple layer model, TLM) (Yates et al., 1974; Davis et al., 1978; Hayes et al., 1991)
- Modelo de complejación en múltiples posiciones con distribución de carga (charge distribution multi-site complexation, CD-MUSIC) (Hiemstra et al., 1989; Hiemstra y van Riemsdijk, 1996)

Las principales diferencias entre los distintos modelos de complejación superficial radican en la descripción de la doble capa eléctrica, esto es, en la distribución de los iones en los distintos planos electrostáticos o capas de adsorción. Otras diferencias se encuentran en el cálculo del potencial eléctrico ( $\psi$ ) y en el tratamiento de las posiciones superficiales, pudiendo ser homogéneas (única posición) o heterogéneas (múltiples posiciones).

A pesar de las diferencias existentes entre los modelos de complejación superficial, todos comparten algunos criterios comunes: aplicación de la doble capa eléctrica para describir la interfase sólido-disolución, que se puede encontrar dividida en uno o más planos electrostáticos en los que se distribuyen los iones adsorbidos; la adsorción se produce en unas determinadas posiciones superficiales; las ecuaciones para las reacciones de adsorción entre las especies en disolución y las posiciones superficiales están basadas en ecuaciones de equilibrio químico y balances de masa, por lo que se considera que existe un estado de equilibrio; la carga superficial se ve influenciada por las reacciones de adsorción; se puede calcular el efecto de la carga superficial sobre las constantes de equilibrio aplicando un factor de corrección electrostático para las distintas reacciones superficiales (Dzombak y Morel, 1990; Koretsky, 2000).

En el presente estudio se empleó el modelo CD-MUSIC (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996, 2006) para interpretar los procesos de protonación y adsorción en óxidos minerales y para estudiar los procesos de adsorción de varios aniones en dos horizontes de un ferralsol. Este modelo relaciona de una forma más real la información microscópica disponible con la realidad macroscópica en la interfase sólido-disolución, siendo actualmente uno de los modelos más empleados en trabajos de adsorción sobre superficies minerales (Antelo et al., 2005; Rahnemaie et al., 2007a; Ridley



et al., 2009; Iglesias et al., 2010; Goli et al., 2011), aunque menos empleado sobre suelos por la complejidad de los mismos (Hiemstra et al., 2010a,b; Devau et al., 2011).

A continuación se describen brevemente las principales características del modelo CD-MUSIC, incluyendo los aspectos energéticos implicados en los procesos de adsorción y la utilización del modelo extendido de Stern (extended Stern model, ES) para describir la doble capa eléctrica.

#### 4.3.1. Energía, química y electrostática en los modelos de complejación

Durante un proceso de adsorción se ponen en juego dos tipos de contribuciones. Por un lado, existe una contribución química relacionada con las reacciones de adsorción que tienen lugar en la superficie y, por otro, existe una contribución electrostática que es necesario tener en cuenta en la interfase sólido-disolución. De esta forma, los modelos de complejación superficial consideran que la variación de energía libre debida a la adsorción de un ion sobre una superficie cargada viene dada por:

$$\Delta G_{adsorción} = \Delta G_{intrínseca} + \Delta G_{electrostática} + RT \ln Q \quad (4.3)$$

donde  $\Delta G_{intrínseca}$  es la variación de la energía química debida a la reacción de adsorción entre un ion y un grupo funcional de la superficie, y  $\Delta G_{electrostática}$  es el componente electrostático y representa la energía necesaria para mover un ion desde el seno de la disolución hasta la superficie. El tercer término de la ecuación, en el cual  $Q$  representa el cociente de reacción, depende de la composición del sistema. El componente electrostático se puede expresar como:

$$\Delta G_{electrostática} = \Delta z F \psi_0 \quad (4.4)$$

donde  $\Delta z$  es la variación de carga que se produce en la superficie al adsorberse un ion sobre la misma,  $F$  es la constante de Faraday y  $\psi_0$  es el potencial en la superficie (Stumm et al., 1970). Esta contribución electrostática no puede ser medida experimentalmente, pero es útil para conocer los efectos de la variación de la carga en la superficie sobre las reacciones de complejación superficial. Por otra parte, la contribución intrínseca de la energía libre viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{intrínseca} = -RT \ln K_{int}^S \quad (4.5)$$

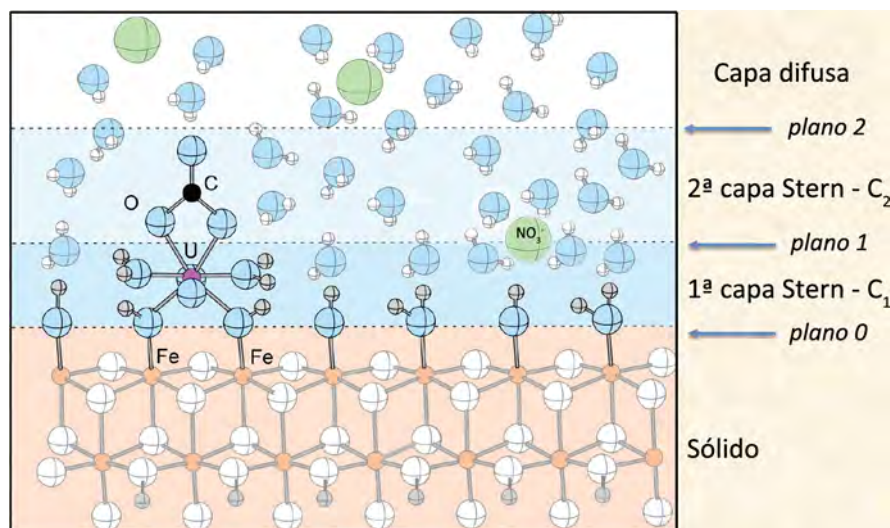
donde  $K_{int}^S$  es la constante de equilibrio intrínseca, la cual es independiente de la carga electrostática superficial. Al considerar la condición de equilibrio ( $\Delta G = 0$ ) y combinando las ecuaciones 4.3, 4.4 y 4.5 se obtiene la relación entre la constante de equilibrio aparente,  $K_{ap}^S$ , y la constante intrínseca:

$$K_{ap}^S = K_{int}^S \exp \left( -\frac{\Delta z F \psi_0}{RT} \right) \quad (4.6)$$

donde el término exponencial es el factor de Boltzmann o factor de corrección electrostático, que describe la influencia del potencial superficial en la adsorción de iones. La constante  $K_{ap}^S$  se denomina “aparente” debido a que es dependiente de la carga superficial, es decir, es una constante que varía con el pH y la fuerza iónica del sistema. En el modelo de complejación superficial, cada uno de los planos electrostáticos está asociado con un factor de Boltzmann y la diferencia entre cada uno de estos factores viene dada por la contribución de la carga del ion y el potencial electrostático del plano considerado.

### 4.3.2. Modelo extendido de Stern

El modelo CD-MUSIC utilizado en el presente trabajo considera el modelo extendido de Stern para describir la interfase sólido-disolución. Se hará a continuación un breve resumen de dicho modelo ES, el cual fue descrito con detalle por Hiemstra y van Riemsdijk (2006). En la figura 4.2 se puede ver un esquema de este modelo con los planos electrostáticos definiendo dos regiones o capas interfaciales, cada una con una capacitancia característica, que constituyen la denominada capa de Stern. Los iones, bien sean adsorbidos o iones del electrolito, pueden encontrarse en cualquiera de dichas capas según sea su interacción con la superficie. Existe además una capa difusa, que separa la capa de Stern del seno de la disolución y en la que se encuentran los iones del electrolito.



**Figura 4.2:** Esquema de la interfase sólido-disolución en el modelo extendido de Stern para un óxido de hierro con  $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_2$  adsorbido.

La distribución de la carga en los diferentes planos hace la interfase se comporte como un condensador. En este caso, se generarán unas capacitancias  $C_1$  y  $C_2$ , correspondientes a la capa interna (primera capa de Stern) y externa (segunda

capa de Stern), respectivamente, y relacionadas con la capacitancia total de la capa de Stern mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4.7)$$

Estas capacitancias no se pueden medir directamente, pero están relacionadas con propiedades de la disolución y con las dimensiones de las regiones de la interfase, limitando así el intervalo de valores posibles:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} \quad (4.8)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\varepsilon$  es la permitividad relativa, y  $d$  es el espesor de la capa de Stern. La fuerza iónica afecta a la constante dieléctrica del medio, por lo que la composición de la disolución afectará a la capacitancia. Normalmente, estas capacitancias se tratan como parámetros ajustables del modelo, ya que, en general, existen muchas dificultades para medirlas experimentalmente (Goldberg, 1992). Dicha capacitancia está referida a un condensador plano, pero también es posible utilizar una ecuación para relacionar esta capacitancia con la capacitancia para un condensador esférico,  $C_r$ , en el caso de partículas esféricas de radio  $r$  y espesor  $\Delta r$  (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009), de la manera siguiente:

$$C_r = \frac{r + \Delta r}{r} \cdot C \quad (4.9)$$

El modelo ES se diferencia del modelo básico de Stern (basic Stern, BS) (Westall y Hohl, 1980) debido a la presencia de una segunda capa que separa los pares iónicos del electrolito del comienzo de la capa difusa (figura 4.2). Conceptualmente el modelo ES es muy similar al modelo de triple capa, sin embargo, en este último se emplea un valor para la capacitancia de la capa externa muy bajo y poco real ( $C_2 = 0,2 \text{ F/m}^2$ ). Este valor había sido obtenido previamente para la capacitancia de un electrodo, extrapolando dicho valor suponiendo que sería válido también para la doble capa en las superficies minerales. Sin embargo, Hiemstra y van Riemsdijk (1991) indicaron que este valor de la capacitancia junto con un valor de  $\varepsilon = 40$  ó  $80$  aplicando la ecuación 4.8 daría como resultado un espesor de la capa de  $2\text{--}3,5 \text{ nm}$ , lo cual es equivalente a un número demasiado elevado de moléculas de agua para ser físicamente real. Esta hipótesis fue analizada posteriormente por Sverjensky (2005) al emplear un modelo de triple capa para describir la carga superficial de diversos óxidos minerales. En dicho trabajo, Sverjensky (2005) llegó a la conclusión de que las capacitancias de la capa interna y externa son muy similares en el modelo de triple capa, de acuerdo con una idea más real de la doble capa eléctrica.

La carga en los planos electrostáticos se puede calcular mediante relaciones carga-potencial para las regiones interfaciales de la doble capa eléctrica y el balance global de carga (Davis et al., 1978). Las relaciones carga-potencial para los

planos electrostáticos que describen la doble capa eléctrica en el modelo ES son las siguientes:

$$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_1) \quad (4.10)$$

$$\sigma_1 = C_1(\psi_1 - \psi_0) + C_2(\psi_1 - \psi_2) \quad (4.11)$$

$$\sigma_2 = C_2(\psi_1 - \psi_2) \quad (4.12)$$

siendo  $\psi_0$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  los potenciales eléctricos de los planos que delimitan cada región, respectivamente.

Para el cálculo de la carga en la capa difusa,  $\sigma_d$ , se emplea la teoría de Gouy-Chapman mediante la siguiente ecuación:

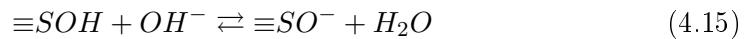
$$\sigma_d = -(8RT\varepsilon\varepsilon_0 c \times 10^3)^{1/2} \sinh\left(\frac{z\psi_2 F}{2RT}\right) \quad (4.13)$$

donde  $c$  es la concentración molar del electrolito en la disolución. Esta ecuación es válida para un electrolito simétrico (1:1 ó 2:2) (Dzombak y Morel, 1990).

#### 4.4. Modelo CD-MUSIC

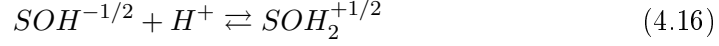
Tal como se indicó anteriormente, en el presente trabajo se empleó el modelo CD-MUSIC para describir e interpretar las reacciones de protonación y adsorción sobre las superficies minerales. Las principales características que lo diferencian de otros modelos de complejación superficial son el modo en que describe la situación de los iones y la distribución de carga en la interfase, la definición de las reacciones que generan la carga superficial, y la utilización de los conceptos de enlace de valencia de Pauling y Brown (Pauling, 1929; Brown y Altermatt, 1985; Tadanier y Eick, 2002; Hiemstra et al., 2009).

La reactividad de la superficie mineral implica a los grupos hidroxilo superficiales, considerándose los óxidos minerales como anfóteros. La variación de la carga en estas superficies se relacionó inicialmente con las reacciones de asociación-disociación de protones, apareciendo el concepto de posición reactiva ( $\equiv\text{SOH}$ ). Se desarrolla así el modelo de protonación superficial de 2-pK (Yates et al., 1974), que describe la protonación de los grupos superficiales mediante los siguientes equilibrios:

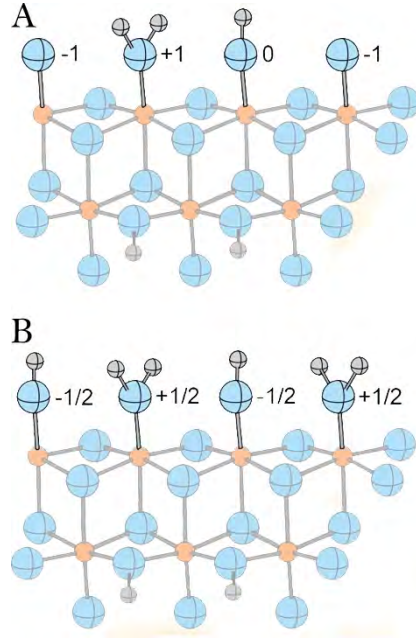


Posteriormente, Bolt y van Riemsdijk (1982) sustituyeron el modelo de 2-pK para explicar la carga variable en los óxidos, proponiendo una única etapa debido a la gran diferencia entre las dos constantes de protonación (despreciando la otra etapa de protonación) y haciendo un fraccionamiento de la carga mediante el principio

de Pauling de electroneutralidad, dando lugar al modelo de 1-pK (figura 4.3):



El modelo CD-MUSIC describe la protonación de las superficies minerales mediante el modelo de 1-pK y el concepto del fraccionamiento de la carga en las especies superficiales (charge distribution, CD).



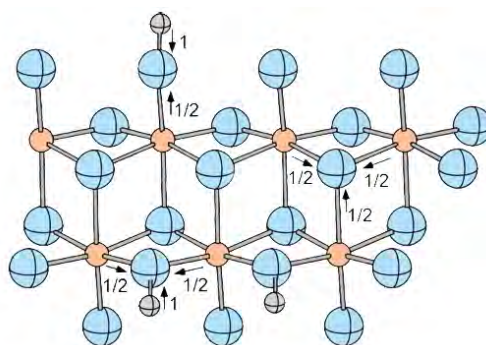
**Figura 4.3:** Modelos de protonación de la superficie mineral. A) Modelo de 2-pK y B) Modelo de 1-pK.

En un óxido de hierro, el cálculo de la carga de los grupos superficiales se realiza aplicando las reglas de Pauling (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996) a los átomos de hierro y de oxígeno involucrados en los procesos de protonación, de forma que la carga aniónica es igual a la suma de las cargas catiónicas coordinadas al anión. Para que se cumpla el principio de electroneutralidad, la carga del catión debe estar compensada con la carga de los oxígenos que lo rodean, de esta forma se define la valencia de enlace formal:

$$v = \left( \frac{z}{CN} \right) \quad (4.17)$$

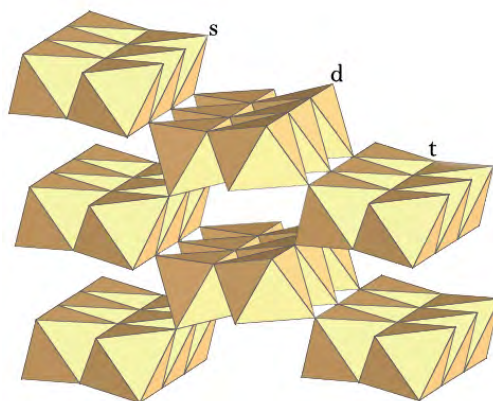
donde  $z$  es la carga del catión y  $CN$  es el número de coordinación. Así, aplicando la ecuación 4.17 a una estructura cristalina en la que un  $Fe^{3+}$  ( $z = +3$ ) se encuentra coordinado octaédricamente a seis O(H) ( $CN = 6$ ), la carga por enlace atribuida a cada ligando será de  $\frac{1}{2}$  (figura 4.4).

En la superficie mineral los oxígenos pueden estar unidos a uno, dos o incluso tres iones  $Fe^{3+}$ , de tal forma que se puede hablar de grupos hidroxilo mono

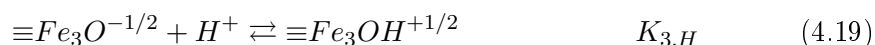
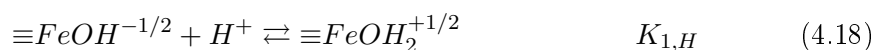


**Figura 4.4:** Distribución de la carga según el enlace de valencia de Pauling.

( $\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$ ), doble ( $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}^0$ ) y triplemente ( $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ ) coordinados (figura 4.5). La protonación de los grupos  $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}^0$  es poco significativa en el intervalo normal de valores de pH, por lo que pueden considerarse inertes. Además, debido a que estos grupos doblemente coordinados no se encuentran cargados excepto a valores de pH extremos, su presencia en la superficie no afecta a la carga de los óxidos de hierro, no siendo necesario considerarlos en el modelo. Por tanto, en el modelo CD-MUSIC, las reacciones de protonación-desprotonación que tienen lugar en la superficie del mineral son las siguientes:



**Figura 4.5:** Esquema de la estructura de un óxido mineral de hierro (goetita) con grupos hidroxilo mono (s), doble (d) y triplemente (t) coordinados en la cara (101), grupo espacial  $Pnma$ .



Según el modelo CD-MUSIC, las constantes de afinidad protónica de los grupos mono y triplemente coordinados (ecuaciones 4.18 y 4.19, respectivamente) deben

ser  $\log K_{1,H} \sim 8,0$  y  $\log K_{3,H} \sim 11,7$  para el óxido de hierro goetita (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009). Esto implica que los grupos monocoordinados son más ácidos que los grupos triplemente coordinados. Recientemente se han reevaluado los parámetros de las curvas de carga de distintas muestras de goetita y ferrihidrita (Salazar-Camacho y Villalobos, 2010; Villalobos y Antelo, 2011), encontrándose valores más próximos entre sí para las constantes de afinidad protónica de ambos grupos,  $\log K_{1,H} = 8,80$  y  $\log K_{3,H} = 9,66$ . En este trabajo, para simplificar los cálculos con el modelo, se consideran ambas constantes de protonación iguales entre sí y su valor viene dado por el punto de carga cero del óxido (véase la sección 2.4.6).

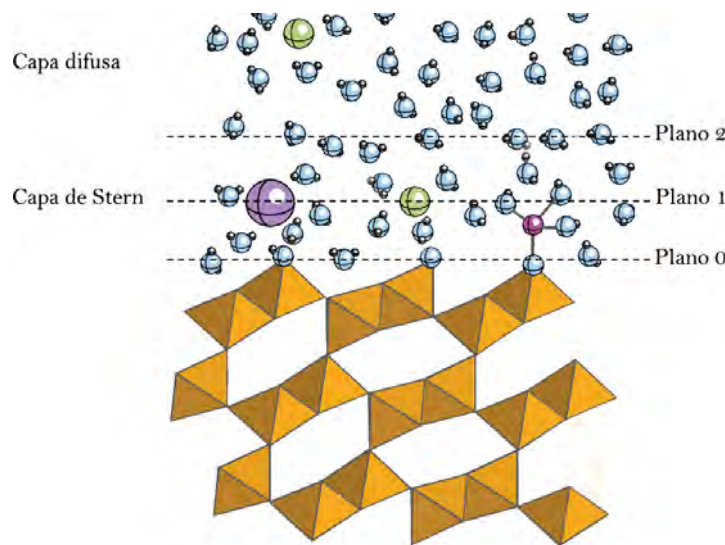
La abundancia de los grupos protonados y desprotonados dependerá del pH de la suspensión y del PZC. A valores de pH por encima del PZC, predominarán los grupos  $\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$  y  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$  dando lugar a una carga superficial negativa, mientras que a un valor de pH por debajo del PZC serán mayoritarios los grupos  $\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2}$  y  $\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$ , originando una carga superficial positiva.

Los grupos superficiales también interaccionan con los iones del electrolito formando complejos de esfera externa, por lo que habrá que tener en cuenta las constantes de formación de los correspondientes pares iónicos (Tadanier y Eick, 2002; Antelo et al., 2005). Por ejemplo, suponiendo que el  $\text{KNO}_3$  es el electrolito inerte, se formarán los siguientes pares iónicos:



Entre los parámetros a ajustar en el modelo se encuentran estas constantes de interacción con el electrolito. Es frecuente considerar una formación de pares iónicos simétrica, es decir,  $K_{i,\text{catión}} = K_{i,\text{anión}}$  (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; Venema et al., 1996; Rietra et al., 2000). Esto conlleva la posibilidad de usar el punto de intersección común (common intersection point, CIP) de los datos de las valoraciones potenciométricas como PZC. Inicialmente, esta idea se empleó en el presente trabajo para los datos de las valoraciones de los óxidos minerales, igualando las constantes de afinidad del nitrato y del potasio. En ajustes posteriores, se pudo observar que la afinidad de los pares iónicos no es exactamente igual. Hay que tener en cuenta que la incertidumbre en el cálculo del PZC se incrementa de forma proporcional a la diferencia entre ambas constantes de afinidad (Rahnemaie et al., 2006). Aunque en el presente estudio se encontró que existen pequeñas diferencias entre las constantes de interacción de los óxidos estudiados de los óxidos estudiados, dichas diferencias son lo suficientemente pequeñas como para considerar el PZC como el CIP de las curvas de valoración ácido-base.

Cuando se produce adsorción específica de iones formando complejos de esfera interna, la distribución de carga se evalúa, en la medida de lo posible, basándose en



**Figura 4.6:** Esquema de la interfase sólido-disolución con complejos de esfera interna y complejos de esfera externa.

la geometría de los complejos formados. En este caso (figura 4.6), el uso del concepto de enlace de valencia de Pauling para calcular la distribución de carga conduce a resultados poco reales, ya que en la práctica la carga no está distribuida por igual en la esfera de coordinación. Esto ocurre en los complejos que poseen una distribución asimétrica de la carga, por ejemplo, en complejos en los que existen diferencias entre la longitud de enlace de los átomos axiales frente a los que se encuentran en posición ecuatorial. Para solventar este problema se utiliza la consideración del enlace de valencia de Brown (Brown y Altermatt, 1985), en la que se relaciona la longitud de enlace ( $R$ ) con la valencia de enlace real o “fortaleza de enlace” ( $s$ ) de la manera siguiente:

$$s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right) \quad (4.24)$$

donde  $B$  es una constante que equivale normalmente a 37 pm (Brown y Altermatt, 1985). El parámetro  $R_0$  es una distancia específica para cada elemento que se escoge de manera que la suma de las valencias de enlace de Brown sea igual a la valencia de enlace formal. Por ejemplo, en el  $\text{Fe}^{3+}$  se calcularía de tal forma que  $\sum s_j = 3$ . Este concepto de enlace de valencia es el que utiliza el CD-MUSIC para calcular la distribución de carga en los complejos superficiales y es el que se emplea en el presente trabajo para interpretar la adsorción del anión fosfato sobre óxidos minerales.

Otro parámetro importante relacionado con el número total de grupos funcionales reactivos presentes en un óxido mineral es la *densidad de posiciones superficiales*,  $N_s$ . La densidad de posiciones superficiales se puede obtener empleando distintos métodos experimentales o se puede optimizar para reproducir los datos

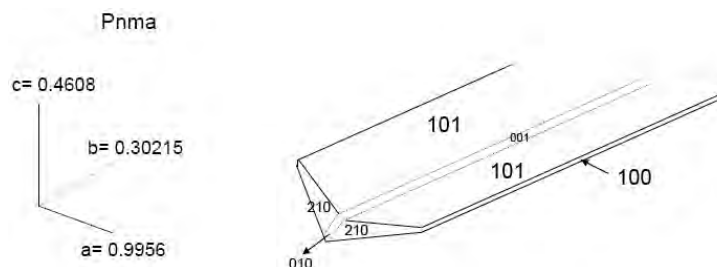


experimentales de adsorción (Davis y Kent, 1990). Entre los métodos experimentales empleados para la determinación de la densidad de posiciones de una superficie mineral se pueden mencionar las valoraciones potenciométricas, marcado con tritio, adsorción iónica máxima o la espectroscopía infrarroja (James y Parks, 1982; Davis y Kent, 1990; Koretsky et al., 1998; Christl y Kretzschmar, 1999). Hay que tener en cuenta, sin embargo, que el cálculo experimental es bastante complicado y los métodos disponibles no son exactos, ya que para un mismo mineral los resultados de los distintos métodos pueden variar hasta en un orden de magnitud (Christl y Kretzschmar, 1999). En general, los estudios cristalográficos son los más utilizados para la determinación de la densidad de los distintos tipos de posiciones superficiales para un determinado mineral (Hiemstra et al., 1989; Barrón y Torrent, 1996; Koretsky et al., 1998).

#### 4.4.1. Comportamiento ácido-base de la goetita

La goetita es un óxido de hierro que ha sido ampliamente estudiado y se dispone de mucha información bibliográfica acerca de su estructura y reactividad. Estos son algunos de los motivos por los que se suele emplear como óxido de referencia en los modelos de complejación superficial, ya que la mayor parte de los parámetros necesarios para aplicar este tipo de modelo están relacionados con la información estructural disponible para el mineral en cuestión.

Uno de los parámetros que se puede obtener a partir de la estructura cristalina de la goetita es su densidad de posiciones de adsorción. Los cálculos se basan en modelos poliédricos simplificados de las caras predominantes en los cristales de goetita acicular (figura 4.7). En el grupo espacial  $Pnma$ , las caras cristalinas predominantes en el eje longitudinal son las caras (101) y (001); mientras que en las bases del cristal las caras predominantes son la (010) ó (210) (tabla 4.1). Las caras (101)/(001) contienen filas de grupos superficiales mono ( $\equiv\text{FeOH}$ ), doble ( $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$ ) y triplemente coordinados ( $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ ), mientras que las caras (010)/(210) en las que finalizan las cadenas de octaedros están compuestas por grupos mono y doblemente coordinados (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996).



**Figura 4.7:** Esquema de las caras cristalinas de la goetita.

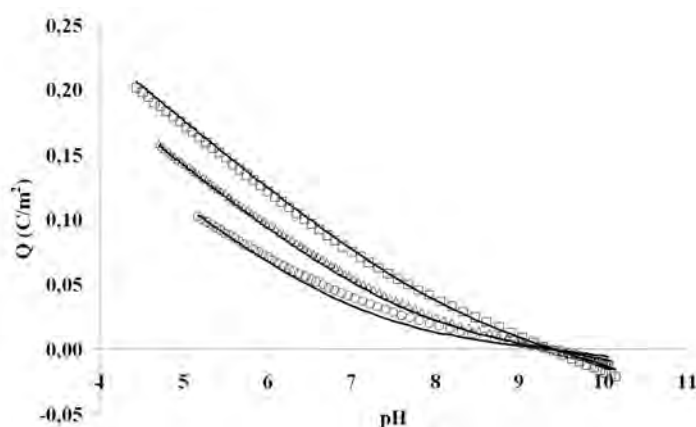
En el caso de una goetita ideal (Villalobos et al., 2009), es decir, una goetita en la cual el área superficial específica se encuentra entre 70–100 m<sup>2</sup>/g y cuyos cristales no presentan imperfecciones cristalinas, se suele utilizar un modelo que consiste en una contribución del 90 % para las caras (101) y de un 10 % para las caras (210) (Venema et al., 1996). Existen otras aproximaciones como considerar contribuciones en los cristales de goetita ideal del 70 % para la cara (101) y un 30 % para la cara (001), despreciando el porcentaje de las caras basales (Gaboriaud y Ehrhardt, 2003). En el trabajo de Villalobos et al. (2009) se utilizó esta última aproximación para calcular la densidad de posiciones en una goetita con un valor de área superficial de 94 m<sup>2</sup>/g, sin embargo, en goetitas con un valor de área superficial más bajo (es decir, con un mayor tamaño de cristal y con más imperfecciones) se utilizaron contribuciones variables de las distintas caras cristalinas para derivar los valores de la densidad de posiciones reactivas (tabla 4.1).

**Tabla 4.1:** Densidad de posiciones (posiciones/nm<sup>2</sup>) estimadas para los distintos grupos reactivos en los cristales de goetita (grupo espacial *Pnma*) (Barrón y Torrent, 1996; Venema et al., 1996; Boily et al., 2001; Gaboriaud y Ehrhardt, 2003; Lützenkirchen et al., 2008).

Posiciones reactivas	Caras principales		Bases cristal	
	(101)	(001)	(010)	(210)
≡FeOH	3,03	3,34	9,1	7,5
≡Fe <sub>3</sub> O	3,03	3,34	0	0

Tal como se indicó anteriormente, el modelo de complejación superficial CD-MUSIC permite simular las curvas de carga de óxidos minerales. En el presente trabajo, se emplea dicho modelo para describir el comportamiento de una muestra de goetita que posee un área superficial de 70,85 m<sup>2</sup>/g (Antelo et al., 2005). Atendiendo al valor de área superficial que presenta la muestra se tomará como aproximación la estructura de goetita ideal con una contribución de 90 %/10 % para las caras (101)/(210), respectivamente. De esta manera, y teniendo en cuenta los valores de la tabla 4.1, se utilizó un valor de densidad de posiciones de  $N_{s,1} = 3,45$  posiciones/nm<sup>2</sup> ( $5,73 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>) para los grupos monocoordinados y  $N_{s,3} = 2,7$  posiciones/nm<sup>2</sup> ( $4,48 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>) para los grupos triplemente coordinados. Estas densidades de posiciones han sido utilizadas en múltiples trabajos en los que se aplica el modelo CD-MUSIC para la descripción de las curvas de carga y de los procesos de adsorción de la goetita (Boily et al., 2000; Villalobos et al., 2003; Antelo et al., 2005; Rahnemaie et al., 2007b; Hiemstra et al., 2010a,b).

Las simulaciones de las curvas de carga de la goetita se pueden observar en la figura 4.8, en donde se aprecia una buena concordancia entre los datos experimentales y las curvas que predice el modelo en todo el intervalo de pH. En la tabla 4.2



**Figura 4.8:** Carga superficial de la goetita en función del pH a fuerzas iónicas  $\square$  0,1 M;  $\triangle$  0,02 M;  $\circ$  0,005 M en  $\text{KNO}_3$ . Las líneas corresponden a las curvas obtenidas con el modelo CD-MUSIC.

se recogen los parámetros necesarios para describir el comportamiento ácido-base de la muestra de goetita.

Para realizar la simulación de las curvas de carga aplicando el modelo CD-MUSIC solamente es necesario optimizar la capacitancia de Stern y las constantes de interacción con el electrolito. La capacitancia de Stern se encuentra relacionada con las dimensiones de la interfase (ecuación 4.8). Inicialmente, se intentó reproducir el comportamiento ácido-base con una capacitancia de goetita ideal, fijando la capacitancia interna a un valor de  $0,94 \text{ F/m}^2$  y la capacitancia externa a  $0,74 \text{ F/m}^2$  (Hiemstra y van Riemsdijk, 2006). Se realizaron varias simulaciones en las cuales se puso de manifiesto que para describir el comportamiento ácido-base de la goetita del presente trabajo es necesario considerar una capacitancia interna de  $1,15 \text{ F/m}^2$ , fijando la capacitancia externa a un valor de  $0,74 \text{ F/m}^2$ . Esta modificación conlleva una capacitancia de Stern en la interfase de la goetita de  $C_{\text{Stern}} = 0,45 \text{ F/m}^2$  (ecuación 4.7), resultado que indica que esta muestra de goetita posee una capacitancia mayor que la correspondiente a una goetita ideal ( $C_{\text{Stern}} = 0,41 \text{ F/m}^2$ ), por lo que el tamaño de la interfase será menor. De esta forma, se pone de manifiesto que la distancia entre los planos 0 y 1 disminuye de tal forma que existe una mayor interacción de las especies adsorbidas con la superficie, produciéndose un mayor efecto de la fuerza iónica.

Se realizó también la optimización de las constantes de interacción con el electrolito considerando como aproximación la misma reactividad para los grupos superficiales reactivos (mono y triplemente coordinados) con los iones del electrolito. De esta manera, solamente es necesario optimizar dos parámetros relacionados con las constantes de interacción del electrolito: las constantes del catión ( $\log K_{\text{K}^+}$ ) y del anión ( $\log K_{\text{NO}_3^-}$ ), en este caso para el  $\text{KNO}_3$ .

**Tabla 4.2:** Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la goetita. Las capacitancias fueron  $C_1 = 1,15 \text{ F/m}^2$  y  $C_2 = 0,74 \text{ F/m}^2$ . Los parámetros  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente. La densidad de posiciones superficiales para los grupos mono y triplemente coordinados fue de  $N_{s,1} = 3,45 \text{ posiciones/nm}^2$  y  $N_{s,3} = 2,7 \text{ posiciones/nm}^2$ , respectivamente.

Reacciones	$\equiv\text{FeOH}$	$\equiv\text{Fe}_3\text{O}$	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	$\log K$
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$	1	0	0	0	0	0,00
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2}$	1	0	+1	0	0	9,30
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	1	0	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	1	0	+1	-1	0	-0,96
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$	0	1	0	0	0	0,00
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$	0	1	+1	0	0	9,30
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	0	1	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	0	1	+1	-1	0	-0,96

Como se comentó anteriormente, las constantes de afinidad protónicas de los distintos grupos superficiales,  $\log K_{1,H}$  y  $\log K_{3,H}$ , se consideran iguales entre sí e iguales al punto de carga cero determinado experimentalmente para la goetita, esto es,  $\text{PZC}=9,3$  (Antelo, 2004). Este valor se encuentra dentro de los valores típicos para goetitas sintetizadas en atmósfera de  $\text{N}_2$  (Villalobos et al., 2003; Kosmulski, 2011).

#### 4.4.2. Comportamiento ácido-base de la ferrihidrita

Uno de los inconvenientes a la hora de aplicar un modelo de complejación superficial a la ferrihidrita radica en su pequeño tamaño de partícula (2–6 nm) y su fuerte agregación, por lo que resulta complicado determinar su estructura cristalina. Estudios estructurales recientes llevados a cabo por Michel et al. (2007, 2010) nos permiten un mejor conocimiento de su estructura cristalina, sin embargo todavía es necesaria una mayor información para saber cuáles son las caras cristalinas que tienen una contribución más importante.

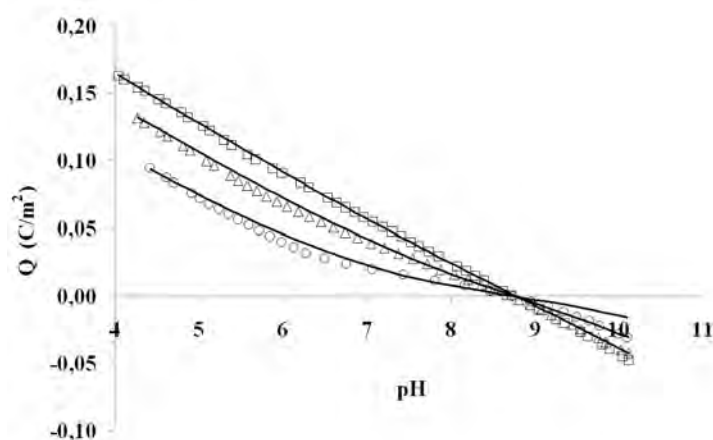
Hiemstra y van Riemsdijk (2009) y Hiemstra et al. (2009) demostraron que el modelo CD-MUSIC describe de forma satisfactoria tanto el comportamiento ácido-base de la ferrihidrita como la adsorción de iones en dicho mineral. En su trabajo se basaron en los parámetros de la goetita como aproximación para describir el comportamiento de las partículas de ferrihidrita, por una parte debido a que la estructura de la goetita está mucho mejor definida y ha sido más estudiada en la bibliografía y, por otra, debido a las posibles similitudes entre ambas estructuras

según el modelo cristalino estándar propuesto para la ferrihidrita por Drits et al. (1993) y Manceau y Gates (1997). Basándose en este modelo estándar, y considerando que las partículas de ferrihidrita son esféricas, Hiemstra y van Riemsdijk (2009) proponen utilizar proporciones iguales de las caras (101), (010) y (210) de la goetita (grupo espacial  $Pnma$ ). De esta manera, llegan a la conclusión de que las densidades de posiciones reactivas de la ferrihidrita son  $N_{s,1} = 6$  posiciones/nm<sup>2</sup> y  $N_{s,3} = 1, 2$  posiciones/nm<sup>2</sup> para los grupos mono ( $\equiv\text{FeOH}$ ) y triplemente coordinados ( $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ ), respectivamente, aproximación que será la que se emplee en el presente trabajo. Al suponer una contribución equivalente de las caras cristalinas se incrementa la proporción que existía en la goetita de grupos monocoordinados en relación con los triplemente coordinados, ya que en las caras (101) están presentes los tres tipos de grupos superficiales ( $\equiv\text{FeOH}$ ,  $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$  y  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ ), mientras que en las caras (010) y (210) únicamente existen grupos monocoordinados y doblemente coordinados. Como consecuencia, la reactividad de la ferrihidrita está dominada por la presencia de los grupos superficiales monocoordinados (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009).

Por otra parte, al igual que para la goetita, se considera que los dos tipos de grupos superficiales reactivos del nanomineral ( $\equiv\text{FeOH}$  y  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ ) presentan la misma reactividad frente a los protones, por lo que los ajustes se realizan con una única constante de afinidad protónica, considerándose igual al valor experimental del PZC de la ferrihidrita (figura 4.9), esto es,  $8,7 \pm 0,1$ . Este valor coincide con la constante de afinidad protónica de los grupos monocoordinados,  $\log K_{1,H} = 8,8$ , propuesta por Salazar-Camacho y Villalobos (2010). Dicha coincidencia puede ser debida probablemente a que existe una mayor contribución de dichos grupos a la reactividad de la ferrihidrita, tal como se ha comentado anteriormente (Villalobos y Antelo, 2011).

Como se puede ver en la figura 4.9, el modelo CD-MUSIC, con las consideraciones que se indicaron anteriormente, proporciona una descripción satisfactoria del comportamiento ácido-base de la ferrihidrita. Las constantes de protonación y las constantes de interacción con los iones del electrolito están recogidas en la tabla 4.3, junto con los otros parámetros necesarios para la aplicación del modelo.

Como constantes de interacción con el electrolito se utilizaron las mismas que para la goetita, teniendo en cuenta que se trata del mismo electrolito de fondo ( $\text{KNO}_3$ ). Al igual que en la goetita, la capacitancia de la capa de Stern se consideró como un parámetro ajustable, obteniéndose un valor de  $C_{\text{Stern}} = 0,41 \text{ F/m}^2$  ligeramente inferior en comparación con el resultado de Hiemstra y van Riemsdijk (2009) ( $C_{\text{Stern}} = 0,5 \text{ F/m}^2$ ). Esta diferencia puede ser debida a que el tamaño medio de las partículas de ferrihidrita envejecida de este estudio ( $\sim 5 \text{ nm}$ , véase sección 2.3.1) es mayor que el tamaño de las partículas de ferrihidrita empleada por Hiemstra y van Riemsdijk (2009). El valor de la capacitancia obtenido para la muestra de ferrihidrita es a su vez inferior al valor utilizado anteriormente para la goetita ( $C_{\text{Stern}} = 0,45 \text{ F/m}^2$ ), lo cual implica que el espesor de la interfase sólido-disolución en la ferrihidrita será mayor que en la goetita (ecuación 4.8).



**Figura 4.9:** Carga superficial de la ferrihidrita en función del pH a fuerzas iónicas  $\square$  0,5 M;  $\triangle$  0,1 M;  $\circ$  0,01 M en  $\text{KNO}_3$ . Las líneas corresponden a los ajustes del modelo CD-MUSIC.

**Tabla 4.3:** Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la ferrihidrita. Las capacitancias fueron  $C_1 = 0,74 \text{ F/m}^2$  y  $C_2 = 0,93 \text{ F/m}^2$ . Los parámetros  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente. La densidad de posiciones superficiales para los grupos mono y triplemente coordinados fue de  $N_{s,1} = 6 \text{ posiciones/nm}^2$  y  $N_{s,3} = 1,2 \text{ posiciones/nm}^2$ , respectivamente (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009).

Reacciones	$\equiv\text{FeOH}$	$\equiv\text{Fe}_3\text{O}$	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	$\log K$
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$	1	0	0	0	0	0,00
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2}$	1	0	+1	0	0	8,70
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	1	0	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	1	0	+1	-1	0	-0,96
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$	0	1	0	0	0	0,00
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$	0	1	+1	0	0	8,70
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	0	1	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	0	1	+1	-1	0	-0,96

Un parámetro importante en los cálculos del modelo, necesario para describir la adsorción de protones e iones, es el área superficial. El tamaño nanométrico de la ferrihidrita provoca dificultades para la determinación de su área superficial, ya que la agregación de las partículas junto con la fuerte deshidratación que se produce al medir el área superficial mediante el método BET conduce a un valor

de área superficial menor que la real. Davis y Leckie (1978) sugirieron emplear el comportamiento ácido-base de la ferrihidrita como medida del área superficial, comparando la carga superficial calculada con un modelo de complejación superficial ( $C/m^2$ ) con la carga experimental ( $C/g$ ). De esta forma, el área superficial se consideró como un parámetro ajustable y se comparó la carga calculada por el modelo CD-MUSIC con la carga experimental obtenida en las valoraciones potenciométricas. El valor de área superficial obtenido fue de  $350 m^2/g$ , que sigue siendo un valor bajo comparado con los propuestos para ferrihidritas “frescas”, esto es, sin someterlas a procesos de envejecimiento, que se encuentran en el intervalo de  $600-750 m^2/g$  (Dzombak y Morel, 1990). Por tanto, puede decirse que el envejecimiento al que fue sometida la suspensión de ferrihidrita produce una disminución del área superficial de las nanopartículas (Davis y Leckie, 1978; Hiemstra y van Riemsdijk, 2009). Además, si se tiene en cuenta la relación entre área superficial y tamaño de partícula (ecuación 2.2) este valor de  $350 m^2/g$  es consistente con el tamaño de  $\sim 5$  nm de las partículas de ferrihidrita observadas a través del microscopio electrónico.

#### 4.4.3. Adsorción de fosfato

La interacción de cationes y aniones con las superficies minerales se puede describir mediante modelos de complejación superficial, permitiendo de esta forma predecir el destino, biodisponibilidad y movilidad de contaminantes y nutrientes en los sistemas naturales. Esto es útil en situaciones donde los datos experimentales no están disponibles o son difíciles de obtener.

El fósforo inorgánico es uno de los principales nutrientes en los suelos y es un factor limitante para el crecimiento de plantas (Hinsinger, 2001). Por otro lado, una fertilización excesiva produce una acumulación del fósforo en los suelos que, cuando se producen filtraciones, puede provocar problemas medioambientales tales como la eutrofización de las aguas superficiales Kronvang et al. (2005). El fósforo, y más concretamente el anión ortofosfato, tiene una alta afinidad por los óxidos de hierro y aluminio, siendo los procesos de adsorción los que controlan la distribución sólido-disolución de este anión en el intervalo natural de pH (Devau et al., 2011).

El ion fosfato tiene una alta afinidad por las superficies minerales y se adsorbe fuertemente en óxidos e hidróxidos metálicos, sobre todo en óxidos de hierro como ferrihidrita y goetita. Empleando el modelo CD-MUSIC se analizó la adsorción de fosfato sobre ferrihidrita y goetita, combinando datos experimentales macroscópicos e información microscópica (ver Apéndice D para la información microscópica encontrada en la bibliografía y Apéndice E para la parte experimental).

Como ya se ha comentado, el modelo CD-MUSIC describe la interfase sólido-disolución mediante el modelo extendido de Stern, en el cual los grupos superficiales protonados se localizan en el plano 0 superficial, la carga de los iones adsorbidos específicamente como el fosfato se distribuye entre los planos 0 y 1, y los iones del electrolito se consideran cargas puntuales situadas en el plano 1. La capa difusa comienza en el plano 2 y se extiende hacia el seno de la disolución.

La distribución de carga en un complejo superficial entre el plano 0 y el plano 1 se puede calcular empleando el concepto de enlace de valencia de Brown (Brown y Altermatt, 1985) combinado con información espectroscópica o molecular de la estructura del complejo formado. Recientemente, Hiemstra y van Riemsdijk (2006) encontraron que los coeficientes de distribución de carga interfacial,  $\Delta z_0$  y  $\Delta z_1$ , pueden diferir ligeramente de los valores calculados con esta aproximación debido a las interacciones con el dipolo del agua. La introducción de carga en la interfase sólido-disolución provoca una reordenación de la distribución de carga interfacial (*electrostatic feedback*) debida al cambio en la orientación del dipolo de las moléculas de agua presentes en la superficie mineral. Este efecto se puede tener en cuenta y compensar con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta z_0 = n_0 + n_{H0} - \phi(n_0 + n_{H0} + \Sigma n_{ref} z_{ref}) \quad (4.25)$$

$$\Delta z_1 = n_1 + n_{H1} + \phi(n_0 + n_{H0} + \Sigma n_{ref} z_{ref}) \quad (4.26)$$

donde  $n_0$  y  $n_1$  representan la carga del ion en cada plano;  $n_{H0}$  y  $n_{H1}$  son la carga de cada protón adicional asociados al plano 0 y 1, respectivamente;  $\phi$  es una constante de proporcionalidad con un valor de  $0,17 \pm 0,02$ ;  $n_{ref}$  es un número que representa la media de grupos superficiales de referencia usados en la reacción superficial y  $z_{ref}$  es la carga de dichos grupos superficiales (Hiemstra y van Riemsdijk, 2006).

Para describir la adsorción de fosfato sobre los óxidos de hierro con el modelo CD-MUSIC es necesario conocer la naturaleza de los complejos superficiales, teniendo en cuenta que los iones fosfato se pueden unir a los distintos grupos superficiales por medio de diferentes enlaces. Las medidas espectroscópicas combinadas con cálculos moleculares permiten en algunos casos la determinación de la estructura de dichos complejos superficiales. En el presente trabajo se emplea la información bibliográfica disponible para seleccionar los complejos superficiales de fosfato y describir con ellos el proceso de adsorción en la ferrihidrita y goetita (Arai y Sparks, 2001; Luengo et al., 2006).

La adsorción de fosfato en óxidos de hierro ha sido estudiada ampliamente mediante espectroscopía infrarroja (IR) y absorción de rayos X (XAS). Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) estudiaron mediante espectroscopía IR la adsorción de fosfato sobre goetita y propusieron la existencia de tres complejos distintos, uno monodentado no protonado y dos bidentados. Existen, sin embargo, discrepancias a la hora de asignar las bandas del fosfato en la goetita, especialmente después del estudio llevado a cabo por Persson et al. (1996). En dicho estudio los autores indican que se pueden distinguir tres complejos superficiales monodentados, cuya única diferencia es su grado de protonación. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los espectros IR se realizaron en muestras de goetita secas y, como los propios autores confirman, se pueden producir modificaciones en la posición de las bandas en presencia de moléculas de agua. En un estudio reciente llevado a cabo por Loring et al. (2009) para evaluar la reactividad del arseniato en goetita mediante XAS y espectroscopía IR llegan a la misma conclusión. Proponen la existencia de tres complejos monodentados diferenciados en su grado de protonación, que



se estabilizarían principalmente mediante puentes de hidrógeno con las posiciones reactivas vecinas. En este caso es necesario considerar que el arseniato y el fosfato poseen un comportamiento similar (Violante y Pigna, 2002), por lo que es de esperar que los complejos formados sean los mismos.

El trabajo de Luengo et al. (2006) confirma la presencia de complejos superficiales bidentados (protonado y no protonado) en la adsorción de fosfato sobre goetita. El complejo protonado sería el predominante a valores de pH bajos, mientras que el no protonado sería la especie dominante a un pH intermedio y alto. A valores de pH relativamente altos, estos autores hallaron además la presencia de una o más especies que no se identificaron, cuya contribución a la adsorción era menor de un 20 % del fosfato total adsorbido.

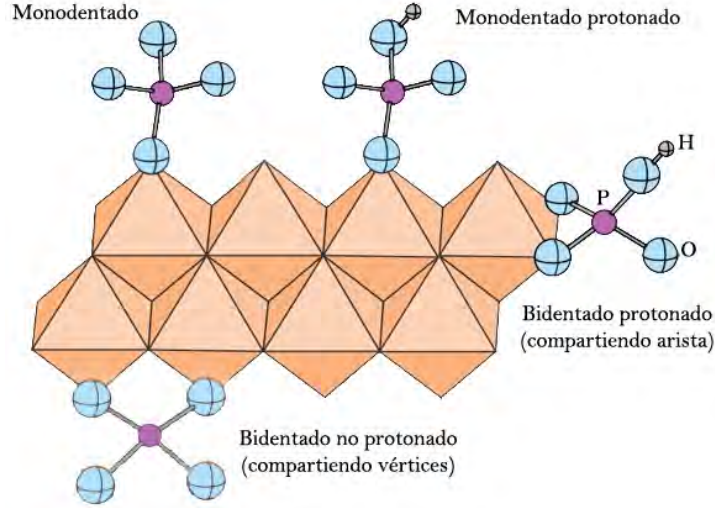
Arai y Sparks (2001) estudiaron la especiación de fosfato en la superficie de la ferrihidrita mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance-Fourier transform infrared, ATR-FTIR). Su conclusión fue que a un valor de pH de 7,5 se forma un complejo bidentado no protonado en la superficie de las nanopartículas de ferrihidrita, pero no fueron capaces de descartar la presencia de otro tipo de complejos. A valores de pH bajos ( $\text{pH} \simeq 4$ ) la asignación de bandas en el espectro infrarrojo resulta más complicada. Arai y Sparks (2001) sugirieron la presencia de un complejo superficial bidentado protonado, del mismo modo que había sido propuesto por Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) para la goetita a  $\text{pH} < 6$ . Sin embargo, no descartaron la existencia de otros complejos protonados (monodentado protonado o monodentado con enlace de hidrógeno) a esos valores de pH.

Un estudio similar fue el realizado por Khare et al. (2007), en el que se analizaron los modos de enlace del fosfato en la ferrihidrita mediante XAS. En dicho trabajo se confirmó la presencia de un complejo bidentado a pH 6,0. Sin embargo, la espectroscopía de absorción de rayos X no permite distinguir entre complejos protonados y no protonados.

También es posible utilizar cálculos mecano-cuánticos para determinar los modos de enlace de aniones adsorbidos en óxidos minerales. Kwon y Kubicki (2004) emplearon cálculos de MO/DFT (molecular orbital/density functional theory) para analizar los complejos de fosfato formados en la superficie de óxidos de hierro, sugiriendo que a valores de  $\text{pH} \simeq 4, 5-5,7$  hay que considerar los complejos bidentados protonados, mientras que a valores de pH intermedios ( $\text{pH} \simeq 7, 5-7,9$ ) se pueden formar tanto el complejo bidentado protonado como el monodentado no protonado. Además, a valores de  $\text{pH} \simeq 12, 8$ , es necesario tener en cuenta la influencia del complejo monodentado no protonado.

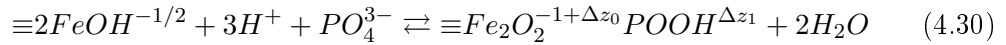
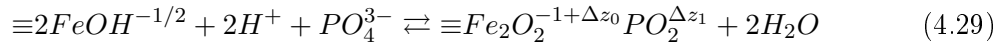
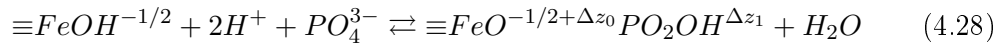
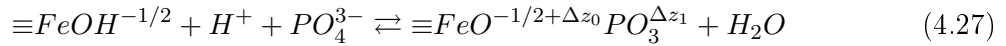
Rahnemaie et al. (2007b) confirmaron la presencia del complejo bidentado no protonado en la superficie de la goetita después de realizar cálculos de MO/DFT para los complejos bidentados y monodentados (protonados y no protonados). En el estudio de Sherman y Randall (2003) se detectó dicho complejo bidentado no protonado en la adsorción de arseniato sobre ferrihidrita, sin embargo, estos autores no

encontraron ninguna evidencia acerca de la formación de complejos monodentados en el proceso de adsorción de arseniato sobre óxidos de hierro.



**Figura 4.10:** Esquema de los distintos tipos de complejos de fosfato que se pueden formar sobre la superficie de un óxido de hierro.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se puede afirmar que existen bastantes dificultades para identificar y seleccionar los complejos de fosfato mayoritarios presentes en los óxidos de hierro. Debido a esto, para interpretar la adsorción de fosfato en goetita y ferrihidrita con el modelo CD-MUSIC se considerará en un principio la existencia de complejos de esfera interna bidentados y monodentados, tanto protonados como no protonados, en la interfase sólido-disolución (figura 4.10). Para dichos complejos se pueden plantear las reacciones superficiales de la manera siguiente:



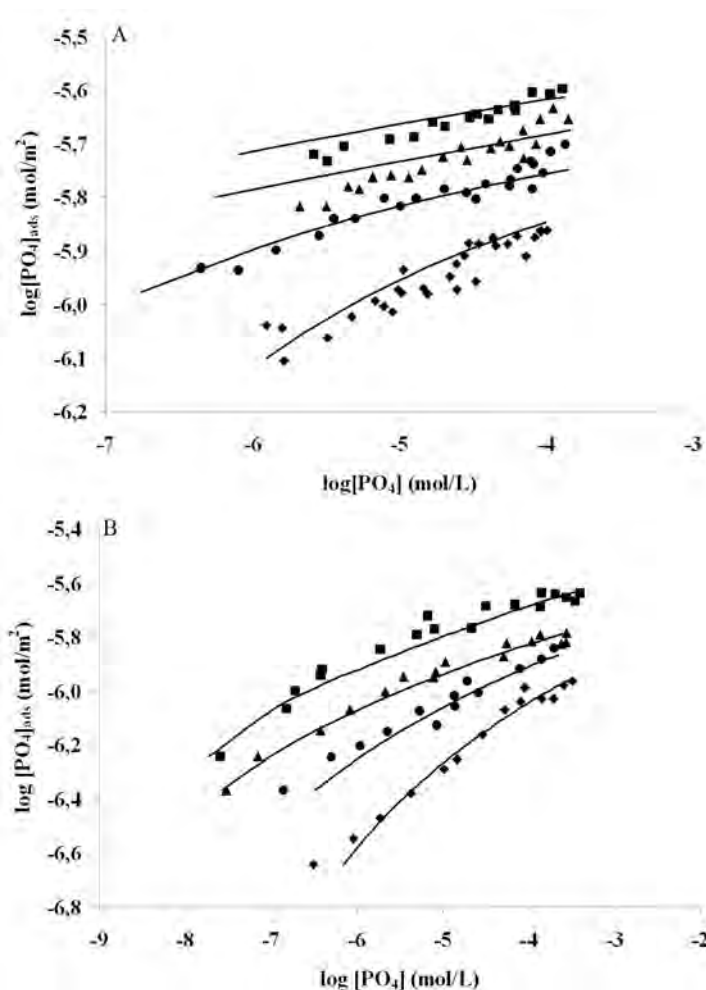
Debido a la alta afinidad del fosfato por los grupos monocoordinados, únicamente se tendrá en cuenta la formación de complejos con este tipo de grupos superficiales en el intervalo de pH estudiado (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; Sun y Doner, 1996; Antelo et al., 2005). También se consideró que todos los grupos monocoordinados existentes en la goetita (o ferrihidrita) poseen la misma reactividad frente al fosfato, sin hacer distinciones entre los complejos que comparten aristas o aquellos que comparten vértices (figura 4.10).

Con el objetivo de estudiar y simular la reactividad del fosfato en la goetita con el modelo CD-MUSIC se hará una nueva evaluación de los datos obtenidos por Antelo et al. (2005), ya que hay tener en cuenta que actualmente se emplea una descripción de la doble capa eléctrica distinta, el ya comentado modelo extendido de Stern, en donde se introduce la estructura de hidratación de las moléculas y la corrección necesaria debida al momento dipolar producido (Hiemstra y van Riemsdijk, 2006). Para optimizar el modelo los únicos parámetros que se ajustaron fueron las constantes de complejación de las especies de fosfato superficiales, utilizando como referencia los valores bibliográficos existentes (Antelo et al., 2005; Rahnemaie et al., 2007b). Los valores de distribución de carga utilizados para los distintos complejos superficiales de fosfato fueron obtenidos para la goetita por Rahnemaie et al. (2007b) mediante cálculos MO/DFT.

Las isotermas de adsorción de fosfato sobre goetita en  $\text{KNO}_3$  se muestran en la figura 4.11 (ver Apéndice E para la parte experimental). Inicialmente, se realizaron ajustes considerando que únicamente uno de los cuatro complejos posibles se formaba en la superficie mineral, puesto que el objetivo es alcanzar un buen ajuste de los datos experimentales con la mínima cantidad de complejos de esfera interna. Si el ajuste no resultaba aceptable, se hicieron combinaciones de dos o tres complejos en los cálculos hasta conseguir una buena reproducción de los datos experimentales.

La primera simulación aceptable de los datos experimentales con goetita se consiguió con los complejos de fosfato bidentado protonado (BH) y bidentado no protonado (B) que, por otra parte, son los que se postulan como predominantes según la información espectroscópica disponible (Arai y Sparks, 2001). Al aplicar el modelo CD-MUSIC considerando ambos complejos superficiales se llega, en general, a una buena reproducción de los datos experimentales ( $R^2 = 0,9723$ , Apéndice F figura F.1B), aunque existe una sobrestimación en la adsorción a concentraciones bajas en los valores de pH más bajos (pH 4,5). Para solucionar dicha sobrestimación se introduce en el ajuste el complejo monodentado protonado (MH) en base a la información espectroscópica (Rahnemaie et al., 2007b; Loring et al., 2009), junto con ambos complejos bidentados (tabla 4.4). De esta forma se alcanza una buena simulación de los datos experimentales ( $R^2 = 0,9813$ , Apéndice F figura F.1A), aunque la contribución del complejo bidentado protonado es muy pequeña, por lo que se puede despreciar en los cálculos. Por tanto, la adsorción de fosfato en goetita se puede describir razonablemente bien con los complejos bidentado no protonado y monodentado protonado (tabla 4.4, figura 4.11A). Aunque con pequeñas diferencias en las constantes de complejación superficial, estos complejos son los mismos propuestos por Rahnemaie et al. (2007b) en su estudio de la adsorción de fosfato sobre goetita. En dicho estudio los autores postulan la presencia mayoritaria del complejo bidentado no protonado a valores de pH altos y la presencia de un complejo monodentado no protonado a pH bajos.

El procedimiento para describir la adsorción de fosfato en la ferrihidrita es análogo al propuesto para la goetita (figura 4.11B, ver Apéndice E para la des-



**Figura 4.11:** Isothermas de adsorción de fosfato a fuerza iónica 0,1 M en  $KNO_3$  sobre (A) goetita y (B) ferrihidrita.  $\square$  pH 4,5;  $\triangle$  pH 7,0;  $\circ$  pH 8,5 en goetita y pH 8,0 en ferrihidrita;  $\diamond$  pH 10,0 en goetita y pH 9,0 en ferrihidrita. Las líneas se corresponden con los ajustes del modelo CD-MUSIC.

cripción del experimento). Del mismo modo que para el estudio de las curvas de carga de la ferrihidrita, al aplicar el modelo CD-MUSIC para simular la adsorción de fosfato sobre ferrihidrita es necesario utilizar la estructura de la goetita como aproximación de la estructura cristalina de este nanomineral. Se encontró que la adsorción de fosfato puede ser interpretada usando los complejos superficiales bidentados, tanto protonado (BH) como no protonado (B), cuyos parámetros de complejación superficial se pueden ver en la tabla 4.5. Estos resultados difieren de los obtenidos para la goetita, en donde los complejos utilizados eran bidentado y monodentado protonado (MH), lo cual pone de manifiesto la dificultad para distinguir la presencia de los distintos tipos de complejos en los óxidos de hierro.

**Tabla 4.4:** Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre goetita.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Opción 1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	$30,73 \pm 0,05$
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$ (BH)	0,63	-0,63	0	$32,88 \pm 0,83$
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	0,28	-1,28	0	$28,32 \pm 0,04$
$R^2 = 0,9813$				
<i>Opción 2</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	$30,71 \pm 0,05$
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	0,28	-1,28	0	$28,09 \pm 0,04$
$R^2 = 0,9815$				

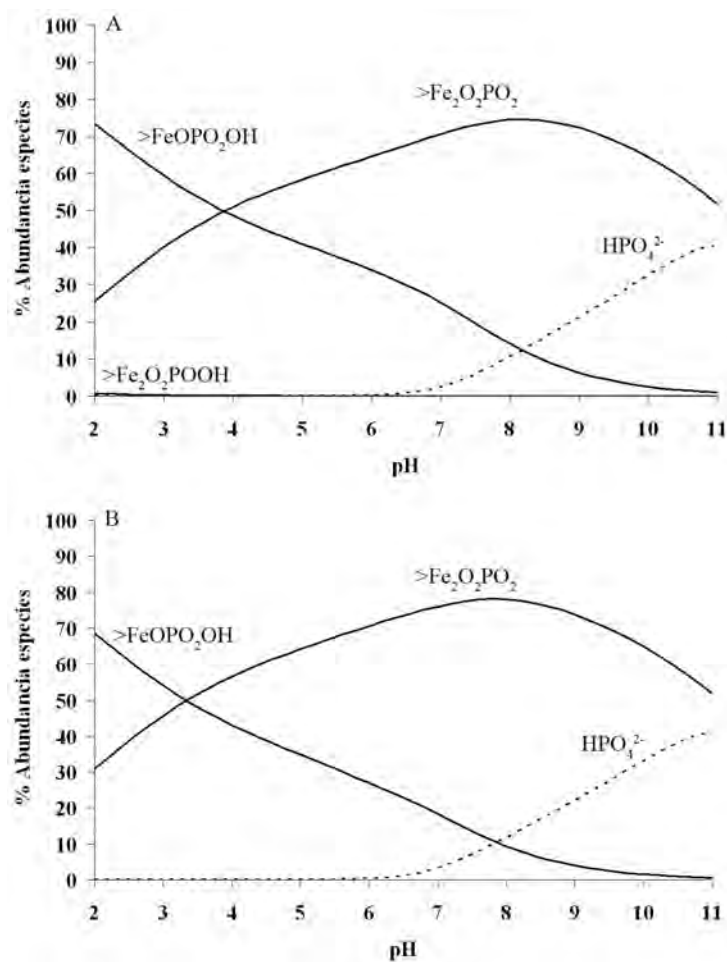
**Tabla 4.5:** Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre ferrihidrita.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Opción 1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	$27,78 \pm 0,03$
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$ (BH)	0,63	-0,63	0	$32,09 \pm 0,05$
$R^2 = 0,9966$				
<i>Opción 2</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	$27,73 \pm 0,06$
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$ (BH)	0,63	-0,63	0	$32,06 \pm 0,08$
$\equiv\text{FeOPO}_3$ (M)	0,22	-2,22	0	$19,64 \pm 0,15$
$R^2 = 0,9963$				

Sin embargo, la utilización de estos complejos superficiales concuerda con la información espectroscópica discutida anteriormente, ya que los complejos bidentados fueron las principales especies superficiales identificadas en la ferrihidrita.

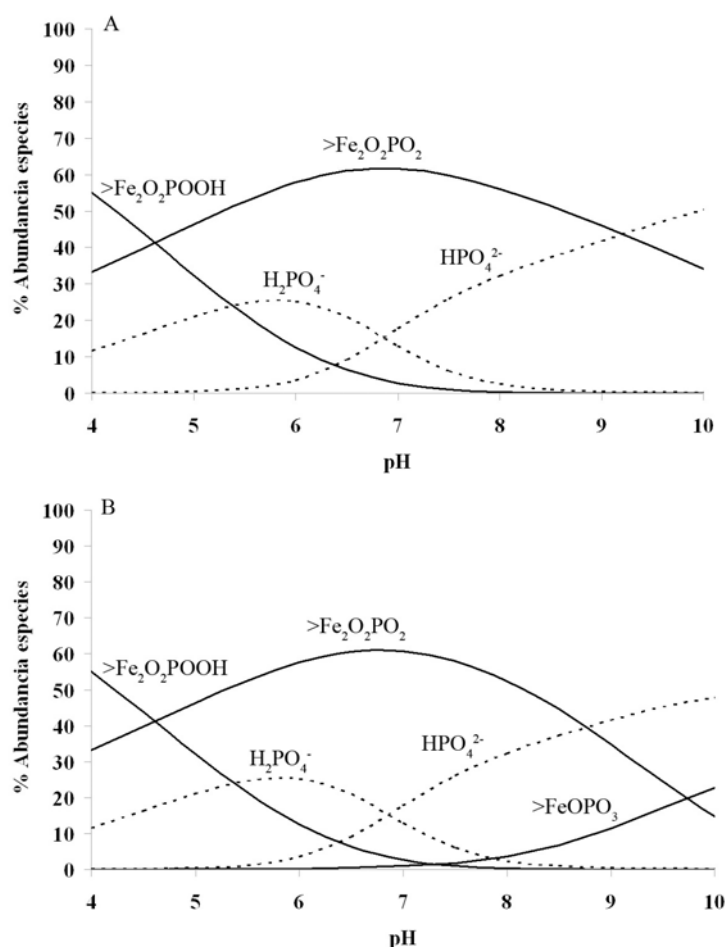
Aunque se puede decir que las constantes de complejación superficial fueron similares a las obtenidas previamente para un óxido más cristalino como la goetita, la afinidad por los aniones fosfato es ligeramente menor en el caso de las nanopartículas de ferrihidrita.

Tal como se mostró anteriormente, para simular la adsorción de fosfato sobre goetita mediante el modelo CD-MUSIC se consideró la presencia del complejo monodentado protonado en los ajustes para reproducir los resultados experimentales a pH bajos. Rahnemaie et al. (2007b) propusieron también la existencia de estos complejos en lugar del complejo bidentado protonado. En cualquier caso, como se



**Figura 4.12:** Especiación de fosfato en la interfase goetita-disolución según el modelo CD-MUSIC empleando los parámetros de la tabla 4.4. (A) Opción 1; (B) Opción 2.

comentó previamente, es difícil distinguir entre estos dos tipos de complejo a valores de pH intermedios y bajos. Por tanto, en la ferrihidrita se consideró también la presencia de complejos superficiales monodentados en el modelo junto con ambos complejos bidentados. Sin embargo, la contribución del complejo monodentado fue muy pequeña y se puede despreciar, teniendo en cuenta la abundancia de los distintos complejos superficiales.



**Figura 4.13:** Especiación de fosfato en la interfase ferrihidrita-disolución según el modelo CD-MUSIC empleando los parámetros de la tabla 4.5. (A) Opción 1; (B) Opción 2.

Para analizar en mayor profundidad la presencia de los complejos monodentados a valores de pH bajos, se llevaron a cabo cálculos sustituyendo el complejo bidentado protonado por el monodentado protonado al igual que se hizo en la goetita. Dichos complejos (bidentado y monodentado protonado) fueron propuestos por Rahnemaie et al. (2007b) como mayoritarios en su estudio sobre partículas de goetita. En el Apéndice F figura F.2 se muestran los resultados del ajuste, donde se observa que el modelo CD-MUSIC llevó a una buena predicción de la adsorción de fosfato en la ferrihidrita a pH intermedio-alto, mientras que a valores de pH bajos se subestimaba la adsorción.

Finalmente, se probó con una combinación de los dos complejos bidentados y el complejo monodentado no protonado (M). En este caso, se seleccionaron los complejos en base a los resultados de Antelo et al. (2005). La presencia del complejo

monodentado únicamente influirá en las predicciones a valores de pH elevados. La contribución fue muy pequeña y no se observó una mejora significativa en las predicciones de las isothermas de adsorción.

En definitiva, el modelo de complejación superficial CD-MUSIC es capaz de describir satisfactoriamente la adsorción del fosfato en los óxidos minerales goetita y ferrihidrita en un amplio intervalo de pH. Los complejos fueron seleccionados teniendo en cuenta la información espectroscópica y molecular disponible en la bibliografía para ambos minerales. En relación con las predicciones del modelo, las especies dominantes en la goetita fueron el complejo bidentado no protonado y el complejo monodentado protonado (figura 4.12), mientras que en la ferrihidrita las especies bidentadas son las predominantes en todo el intervalo de pH: a valores de pH bajos predomina la especie protonada, mientras que a valores de pH intermedios-altos la especie principal es el complejo no protonado (figura 4.13). El ajuste razonablemente bueno de los datos de adsorción a diferentes pH con complejos superficiales de esfera interna, cuya presencia ha sido detectada espectroscópicamente, le confiere fiabilidad al modelo y a las especies propuestas.



## Bibliografía

- Antelo, J., 2004. Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., 2007. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma* 138, 12–19.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486.
- Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *J. Colloid Interface Sci.* 347, 112–119.
- Arai, Y., Sparks, D., 2001. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 241, 317–326.
- Barrón, V., Torrent, J., 1996. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 177, 407–410.
- Bockris, J. O., Devanathan, M. A. V., Muller, K., 1963. On the structure of charged interfaces. *Proc. Roy. Soc. A* 274, 55–79.
- Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J., Sjöberg, S., 2001. Modeling proton binding at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)-water interface. *Colloids Surf. A* 179, 11–27.
- Boily, J.-F., Nilsson, N., Persson, P., Sjöberg, S., 2000. Benzenecarboxylate surface complexation at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)/water interface: I. A mechanistic description of pyromellitate surface complexes from the combined evidence of infrared spectroscopy, potentiometry, adsorption data, and surface complexation modeling. *Langmuir* 16, 5719–5729.
- Bolt, G., van Riemsdijk, W. H., 1982. Ion adsorption on inorganic variable charge constituents. En: Bolt, G. (Ed.), *Soil Chemistry: B. Physico-Chemical Models*. Vol. 5, Part 2 de *Developments in Soil Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 459–504.
- Brown, I. D., Altermatt, D., 1985. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr. B* 41, 244–247.

- Chapman, D. L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* 25, 475–481.
- Christl, I., Kretzschmar, R., 1999. Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2929–2938.
- Davis, J. A., Coston, J. A., Kent, D. B., Fuller, C. C., 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2820–2828.
- Davis, J. A., James, R. O., Leckie, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* 63, 480–499.
- Davis, J. A., Kent, D. B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 23, 177–260.
- Davis, J. A., Leckie, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 67, 90–107.
- Devau, N., Hinsinger, P., Cadre, E. L., Colomb, B., Gérard, F., 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2980–2996.
- Drits, V. A., Sakharov, B. A., Salyn, A. L., Manceau, A., 1993. Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals* 28, 185–207.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.-J., 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 967–983.
- Goldberg, S., 1992. Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.* 47, 233–329.
- Goli, E., Rahnemaie, R., Hiemstra, T., Malakouti, M. J., 2011. The interaction of boron with goethite: Experiments and CD-MUSIC modeling. *Chemosphere* 82, 1475–1481.
- Gouy, G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys.* 9, 457–468.

- Grahame, D. C., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41, 441–501.
- Hayes, K. F., Redden, G., Ela, W., Leckie, J. O., 1991. Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 448–469.
- Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., van Riemsdijk, W. H., 2010a. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 41–58.
- Hiemstra, T., Antelo, J., van Rotterdam, A., van Riemsdijk, W. H., 2010b. Nanoparticles in natural systems II: The natural oxide fraction at interaction with natural organic matter and phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 59–69.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1991. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr) oxides. *Colloids Surf.* 59, 7–25.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The Charge Distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 301, 1–18.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4423–4436.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Bolt, G., 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interface Sci.* 133, 91–104.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Rossberg, A., Ulrich, K.-U., 2009. A surface structural model for ferrihydrite II: Adsorption of uranyl and carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4437–4451.
- Hiemstra, T., Yong, H., van Riemsdijk, W. H., 1999. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides. *Langmuir* 15, 5942–5955.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes. *Plant Soil* 237, 173–195.
- Hohl, H., Stumm, W., 1976. Interaction of  $\text{Pb}^{2+}$  with hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Colloid Interface Sci.* 55, 281–288.

- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite. *J. Hazard. Mat.* 183, 664–668.
- James, R. O., Parks, G. A., 1982. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. *Surf. Colloid Sci.* 12, 119–216.
- Karamalidis, A., Dzombak, D., 2010. *Surface Complexation Modeling: Gibbsite*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Khare, N., Martin, J. D., Hesterberg, D., 2007. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4405–4415.
- Koretsky, C., 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *J. Hydrol.* 230, 127–171.
- Koretsky, C. M., Sverjensky, D. A., Sahai, N., 1998. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics. *Am. J. Sci.* 298, 349–438.
- Kosmulski, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *J. Colloid Interface Sci.* 353, 1–15.
- Kronvang, B., Bechmann, M., Lundekvam, H., Behrendt, H., Rubæk, G. H., Schoumans, O. F., Syversen, N., Andersen, H. E., Hoffmann, C. C., 2005. Phosphorus losses from agricultural areas in river basins. *J. Environ. Qual.* 34, 2129–2144.
- Kwon, K. D., Kubicki, J. D., 2004. Molecular Orbital Theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. *Langmuir* 20, 9249–9254.
- Loring, J., Sandstrom, M., Noren, K., Persson, P., 2009. Rethinking arsenate coordination at the surface of goethite. *Chem. Eur. J.* 15, 5063–5072.
- Lützenkirchen, J. (Ed.), 2006. *Surface Complexation Modelling*. Academic Press, Amsterdam.
- Lützenkirchen, J., Boily, J. F., Gunneriusson, L., Lövgren, L., Sjöberg, S., 2008. Protonation of different goethite surfaces—Unified models for  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NaCl}$  media. *J. Colloid Interface Sci.* 317, 155–165.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., Avena, M., 2006. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 511–518.

- Manceau, A., Gates, W. P., 1997. Surface structural model for ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 45, 448–460.
- Michel, F. M., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M. P., Serna, C. J., Boily, J.-F., Liu, Q., Ambrosini, A., Cismasu, A. C., Brown Jr., G. E., 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (7), 2787–2792.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., Parise, J. B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316, 1726–1729.
- Pauling, L., 1929. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010–1026.
- Persson, P., Nilsson, N., Sjöberg, S., 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *J. Colloid Interface Sci.* 177, 263–275.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *J. Colloid Interface Sci.* 293, 312–321.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007a. Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* 315, 415–425.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007b. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689.
- Ridley, M. K., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Machesky, M. L., 2009. Inner-sphere complexation of cations at the rutile-water interface: A concise surface structural interpretation with the CD and MUSIC model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1841–1856.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2000. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 229, 199–206.
- Salazar-Camacho, C., Villalobos, M., 2010. Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behavior through a variable crystal face-Site density model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2257–2280.
- Schindler, P., Kamber, H. R., 1968. Acidity of silanol groups. *Helv. Chim. Acta* 51, 1781–1786.

- Schindler, P. W., Gamsjäger, H., 1972. Acid-base reactions of the titanium dioxide (anatase)-water interface and the point of zero charge of titanium dioxide suspensions. *Kolloid Z.Z. Polymere* 250, 759–763.
- Sherman, D. M., Randall, S. R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from *ab initio* molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4223–4230.
- Sparks, D. L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochem.* 30, 508–516.
- Stumm, W., Huang, C. P., Jenkins, S. R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223–45.
- Sun, X., Doner, H. E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161, 865–872.
- Sverjensky, D. A., 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 ( $M^+L^-$ ) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 225–257.
- Tadanier, C. J., Eick, M. J., 2002. Formulating the charge-distribution multisite surface complexation model using FITEQL. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1505–1517.
- Tejedor-Tejedor, M. I., Anderson, M. A., 1990. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir* 6, 602–611.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183, 515–527.
- Villalobos, M., Antelo, J., 2011. A unified surface structural model for ferrihydrite: Proton charge, electrolyte binding, and arsenate adsorption. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27, 139–151.
- Villalobos, M., Cheney, M. A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 412–422.
- Villalobos, M., Trotz, M. A., Leckie, J. O., 2003. Variability in goethite surface site density: Evidence from proton and carbonate sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 273–287.
- Violante, A., Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796.

- von Helmholtz, H., 1879. Studien uber electrische grenzschichten. *Ann. Phys.* 7, 337–382.
- Weerasooriya, R., Tobschall, H., Wijesekara, H., Arachchige, E., Pathirathne, K., 2003. On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere* 51, 1001–1013.
- Westall, J., Hohl, H., 1980. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 12, 265–294.
- Yates, D. E., Levine, S., Healy, T. W., 1974. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 70, 1807–1818.





## Capítulo 5

# Reactividad de fosfato en el suelo ferrálico

*No hay notas equivocadas; es la siguiente  
la que lo determina.*

Miles Davis

**RESUMEN:** En el presente capítulo se describe, por un lado, el procedimiento seguido para determinar el área superficial correspondiente a los óxidos de hierro que constituyen el suelo ferrálico, y por otro, los procesos de adsorción de fosfato en los dos horizontes.

### 5.1. Introducción

El fósforo es un elemento esencial para la vida, siendo uno de los macronutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas, los cuales utilizan el fósforo almacenado en los suelos en su forma de ortofosfato  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ . El fósforo es uno de los tres nutrientes que se añaden normalmente a los suelos como fertilizantes, ya que es esencial para componentes celulares tales como ácidos nucleicos, ribosomas o en el adenosín trifosfato (ATP) y, por tanto, un nutriente primordial en todos los ecosistemas.

Mientras que la mayoría del fósforo del planeta se encuentra en depósitos geológicos, en el océano y en sedimentos oceánicos, los suelos son las principales reservas de fósforo biodisponible, con una concentración que varía desde 35 a 5300 mg/kg y un valor medio de 800 mg/kg (Sparks, 2003). El ortofosfato inorgánico puede aparecer combinado con 30 elementos distintos para formar aproximadamente 350

minerales, aunque se considera que el fósforo en el suelo se encuentra unido principalmente a Ca, Fe y Al (Hesterberg, 2010).

Entre las principales fuentes naturales de fósforo se encuentran los minerales de apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F, Cl, OH}$ ) que son abundantes en todo el mundo (Filippelli, 2002), precipitados poco solubles metal-fosfato, fosfato adsorbido sobre partículas del suelo o fosfato incorporado en moléculas orgánicas (organofosfatos). Sin embargo, los iones fosfato presentes en el suelo no suelen encontrarse directamente en una forma aprovechable para las plantas a menos que se transformen en una forma soluble y biodisponible (Frossard et al., 2000). Un ejemplo es el caso de los iones fosfato que se encuentran adsorbidos, en donde factores como el pH influyen de manera crítica en dicha transformación, ya que un aumento de pH favorecerá la liberación del fosfato. Parece claro, por tanto, que la especiación del fosfato y cualquier proceso que provoque la transformación de una forma no disponible de fosfato en otra que pueda ser apta para los organismos, afectará a la biodisponibilidad de dicho anión. Un estudio reciente acerca de las interacciones entre la fluoroapatita y la goetita mostró que se promovía la disolución de la apatita (Bengtsson et al., 2007), al mismo tiempo que el fosfato liberado era adsorbido sobre la goetita. Estos autores aplicaron un modelo termodinámico a este sistema para interpretar la solubilidad de la apatita y emplearon un modelo de complejación superficial para describir la adsorción de fosfato sobre goetita.

Una biodisponibilidad adecuada de fósforo en las plantas activa su desarrollo, pero, a pesar de que es esencial para el crecimiento, la mala utilización de los fertilizantes fosforados (como por ejemplo el superfosfato o similares) puede ser una amenaza para la calidad del agua. Esto es debido a que la movilidad del fósforo en determinados suelos puede provocar la contaminación de las aguas causando problemas de eutrofización. Cuando en ríos y lagos existe una elevada concentración de fósforo se produce un crecimiento masivo de algas (por ejemplo, *Cyanobacteria* y *Pfiesteria*), lo cual reduce la claridad del agua y puede producir una disminución del oxígeno disuelto y, como consecuencia, de la biodiversidad (Beauchemin et al., 1998; Sharpley et al., 2001). Por esta razón, el uso del fósforo en el suelo requiere un equilibrio entre biodisponibilidad y movilidad para evitar la contaminación de acuíferos (Liu y Hesterberg, 2011). Para conseguir dicho equilibrio es necesario un conocimiento cuantitativo de los procesos químicos, físicos y biológicos del suelo que regulan la solubilidad y movilidad de fósforo.

En general, a pesar del gran interés que ha suscitado el estudio del fósforo, la movilidad del fósforo inorgánico en la mayoría de suelos sigue siendo difícilmente predecible (Hinsinger, 2001). Se considera que los procesos de adsorción son los que controlan la distribución sólido-disolución del fosfato en la mayor parte del intervalo natural de pH (Devau et al., 2009, 2011; Kerr et al., 2011). El fosfato tiene una gran afinidad hacia las superficies minerales presentes en los suelos. Se adsorbe fuertemente sobre la superficie de los óxidos minerales, especialmente sobre los de hierro y aluminio (Rietra et al., 2001; Liu y Hesterberg, 2011), que son los principales constituyentes de los suelos y sedimentos (Zhang et al., 2001). La afinidad

entre el fosfato y la superficie de los óxidos depende, por un lado, de la capacidad complejante del anión que permite la unión a la superficie a través de reacciones de intercambio de ligando, y por otro lado, de las interacciones electrostáticas con la superficie cargada.

En numerosos estudios se ha investigado empleando modelos de complejación superficial la adsorción de fosfato sobre los óxidos minerales de Fe y Al (Goldberg, 1985; Dzombak y Morel, 1990; Rietra et al., 2001; Violante y Pigna, 2002; Khare et al., 2005; Rahnemaie et al., 2007b; Antelo et al., 2007), no obstante, la adsorción de fosfato en suelos ha sido menos estudiada utilizando los mencionados modelos de complejación superficial (Gustafsson, 2001, 2006; Devau et al., 2011; Hiemstra et al., 2010a; Weng et al., 2011), por una parte debido a la complejidad que presentan los sistemas naturales.

La información espectroscópica de los complejos superficiales formados en la interfase sólido-disolución y los modelos de complejación superficial son herramientas necesarias para una correcta predicción de la movilidad y biodisponibilidad del fósforo. Sin embargo, el uso de modelos de complejación superficial para predecir la adsorción de aniones y su especiación en muestras naturales sigue siendo un gran reto. Algunos de los problemas que dificultan esta tarea se deben a la presencia de distintas fases adsorbentes, por ejemplo, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, arcillas, etc. Otros factores que complican el estudio de la adsorción de aniones en muestras naturales son la presencia de materia orgánica, que añade más complejidad al sistema bien sea compitiendo por sitios de adsorción o aportando carga negativa (Antelo et al., 2007; Weng et al., 2011); la presencia de otros iones que pueden tener efectos competitivos o sinérgicos en la adsorción, como es el caso del arseniato (Violante y Pigna, 2002) o el  $\text{Ca}^{2+}$  (Stachowicz et al., 2008); o la dificultad para distinguir entre el fosfato adsorbido o precipitado. Es necesario, por tanto, un buen conocimiento de la especiación a nivel molecular para mejorar los modelos de reactividad química, solubilidad y movilidad de fósforo en matrices medioambientales complejas.

Recientemente, Weng et al. (2011) emplearon un modelo para calcular la adsorción de fosfato en suelos que tiene en cuenta la materia orgánica y los óxidos minerales, integrando para ello los modelos NICA (non-ideal competitive-adsorption) para la materia orgánica y CD-MUSIC para los óxidos minerales. En otros estudios de adsorción de fosfato y arseniato en suelos se utilizaron distintos óxidos minerales de hierro y aluminio (goetita, ferrihidrita, gibbsite) y arcillas (caolinita, alófan, illita) para simular la adsorción de aniones en los suelos, sin tener en cuenta la influencia de la materia orgánica presente (Gustafsson, 2001; Devau et al., 2009). En otro estudio acerca de la adsorción de arseniato en suelos (Gustafsson, 2006) se incluye la materia orgánica simulada mediante una reacción de complejación entre un grupo superficial del óxido y un grupo carboxílico de la materia orgánica cuya concentración se obtiene del ajuste.

Basándose en esta aproximación de aditividad de componentes (Gustafsson, 2001), se intentó predecir la reactividad de fosfato en dos horizontes de un suelo

ferrálico y, debido a que este posee un alto contenido en óxidos de Fe, se consideró que la fracción reactiva mayoritaria en el mismo son dichos óxidos de Fe. En primer lugar, se hará una estimación del área superficial reactiva mediante el método propuesto por Hiemstra et al. (2010a) para, posteriormente, utilizar dicho parámetro en el modelo CD-MUSIC para interpretar la adsorción de fosfato en el suelo. alguna de las ventajas de este modelo es que usa especies superficiales basándose en estudios espectroscópicos, por lo que permite predecir la reactividad de una forma más real. Algunos de los parámetros de la goetita se tomarán como punto de partida para intentar reproducir el comportamiento en las muestras naturales. Como óxido modelo se escogió la goetita ya que es un oxihidróxido que ha sido identificado en muchos suelos (Cornell y Schwertmann, 1996), con una estructura bien definida y del cual se dispone de mucha información bibliográfica (Venema et al., 1996; Boily et al., 2001; Gaboriaud y Ehrhardt, 2003; Antelo et al., 2005; Villalobos et al., 2009; Hiemstra et al., 2010a).

## 5.2. Área superficial reactiva

Como se comentó anteriormente, la biodisponibilidad y movilidad de determinados nutrientes y contaminantes en el medioambiente está controlada principalmente por sus reacciones de adsorción sobre los componentes minerales del suelo. Para poder predecir de una manera satisfactoria la solubilidad y el transporte de contaminantes y nutrientes es necesaria una correcta descripción de la interfase sólido-disolución en los modelos de complejación superficial.

La utilización de modelos de complejación superficial en sistemas naturales como suelos, sedimentos y medios acuáticos es bastante compleja. Ello es debido a la heterogeneidad de los sistemas naturales, que contienen distintas fracciones con distintas superficies reactivas que al interaccionar entre sí, además de con los elementos que se adsorben, modifican sus propiedades y dificultan la determinación del área superficial reactiva del material implicado en el proceso de adsorción. Esta información es necesaria para la utilización de modelos de complejación superficial en sistemas naturales.

Existen varias aproximaciones para calcular un área superficial reactiva de muestras naturales que pueda ser incluida en un modelo de complejación superficial. Una de ellas es el método clásico de adsorción de un gas, es decir, el método BET (Brunauer et al., 1938), que ha sido empleado para calcular el área superficial reactiva en sistemas naturales (Logue et al., 2004). El problema surge debido a que estos materiales son generalmente heterogéneos y parte del área superficial medida puede no ser reactiva en el proceso de adsorción considerado. Por ejemplo, pueden existir arcillas minerales junto con óxidos de hierro, siendo los óxidos la única fracción que se encuentra implicada en la reactividad. También puede ocurrir que la materia orgánica enmascare parte del área superficial mineral (Kaiser y Guggenberger, 2003), aunque se puede intentar eliminar la materia orgánica presente

o eliminar la fracción de óxidos y calcular por diferencia su contribución (Eusterhues et al., 2005), si bien estos procedimientos no están exentos de incertidumbre en la medida ya que, por ejemplo, se puede modificar el comportamiento de las partículas minerales al eliminar la materia orgánica. Por otra parte, con el método BET se produce una fuerte deshidratación que puede disminuir el área superficial al provocar que exista una mayor superficie de contacto cuando las partículas son pequeñas (Dzombak y Morel, 1990).

Otra aproximación posible consiste en medir la fracción reactiva mediante disoluciones selectivas, por ejemplo de los óxidos de hierro y aluminio de una muestra natural, y atribuir una determinada área superficial específica a cada fracción (Gustafsson, 2001; Dijkstra et al., 2004; Eusterhues et al., 2005). El procedimiento típico consiste en determinar el contenido de óxidos de hierro y aluminio con ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra y Jackson, 1960), que representa el contenido total de óxidos de hierro y aluminio. Posteriormente es necesario transformar esta cantidad extraída en la correspondiente área superficial. Para la fracción que contiene aluminio utiliza el área superficial de la gibsita (Dijkstra et al., 2004), aunque puede ser debida también a la presencia de alófano (Gustafsson, 2001), mientras que a la fracción mineral de hierro extraída con DCB se le atribuye el área superficial de la goetita (Weng et al., 2001).

Una tercera aproximación para obtener el área superficial reactiva de una muestra natural es la desarrollada por Hiemstra et al. (2010a). Consiste en emplear un modelo de complejación superficial con un conjunto de parámetros obtenidos a partir de un material de referencia, considerado principal responsable del proceso de adsorción de aniones en medios naturales. De esta manera, se obtiene el área superficial reactiva necesaria para explicar la adsorción de aniones en un sistema natural. Este método no permite determinar el área superficial reactiva a partir de datos de adsorción de especies catiónicas, ya que estas se pueden unir a la fracción orgánica de la muestra además de a la fracción mineral. Por tanto, el uso de un anión como adsorbato resulta más adecuado para evaluar el área superficial reactiva de los óxidos metálicos presentes en el suelo. La distribución del anión en la interfase sólido-disolución se determina e interpreta mediante las propiedades de adsorción del mismo en el óxido mineral de referencia.

Esta última aproximación fue la empleada en el presente estudio para calcular el área superficial reactiva de las dos muestras de suelo ferrálico. Al igual que en el trabajo de Hiemstra et al. (2010a) se empleó como óxido modelo la goetita, para la que existe una amplia información bibliográfica disponible para la descripción de la adsorción de iones empleando el modelo de complejación superficial CD-MUSIC (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996). Si bien en los últimos años se han hecho esfuerzos para alcanzar un mayor conocimiento de la estructura y reactividad de la ferrihidrita (Michel et al., 2007; Hiemstra y van Riemsdijk, 2009; Michel et al., 2010; Villalobos y Antelo, 2011), su utilización como material de referencia ha sido descartado, ya que no existe tanta información disponible como en el caso de la goetita. Como adsorbato se utiliza el anión fosfato, ya que se une mayoritariamente

a superficies de óxidos metálicos y su comportamiento en reacciones de adsorción ha sido extensamente estudiado en la bibliografía (Antelo et al., 2005; Rahnemaie et al., 2007b; Liu y Hesterberg, 2011), y además, está presente en la mayoría de los sistemas naturales.

Para obtener el área superficial reactiva es fundamental que el modelo de complejación superficial pueda predecir el comportamiento del fosfato en sistemas naturales.

El  $P_{rev}$ , cantidad de fosfato unido reversiblemente a las partículas de suelo, es una propiedad del suelo para unas determinadas condiciones y depende de las condiciones del suelo en el muestreo. El  $P_{rev}$  total se encuentra distribuido entre el sólido y la disolución en equilibrio, lo cual se puede definir mediante el siguiente balance de masas:

$$P_{rev} = A \cdot \Gamma + \frac{c}{SSR} \quad (5.1)$$

donde  $\Gamma$  es la adsorción de fosfato por unidad de área superficial reactiva ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) y  $c$  es la concentración de fosfato medida en la disolución. Cuando la proporción sólido-disolución (solid-solution ratio, SSR) disminuye,  $c$  disminuirá ya que se desorbe una menor cantidad de fosfato. Si se conoce la relación entre  $\Gamma$  y  $c$  se podrá calcular el área superficial reactiva ( $\text{m}^2/\text{kg}$  suelo). Por tanto, una vez que se calcula  $A$  también se puede calcular la cantidad de fosfato adsorbido reversiblemente por la muestra,  $P_{rev}$ . Hay que indicar que se puede calcular el  $P_{rev}$  aunque se extraiga sólo una pequeña fracción de la cantidad total de fosfato redistribuido entre la fase sólida y la disolución en el equilibrio, con lo cual no es necesario efectuar una extracción completa.

Para simplificar el estudio de los sistemas multicomponente se emplea un método basado en la extracción con bicarbonato (Olsen et al., 1954). Añadiendo bicarbonato sódico 0,5 M se consigue crear unas condiciones que favorecen la desorción de fosfato. La disolución tiene un  $\text{pH} \simeq 8,5$  y además actúa como tampón. Por un lado, el fosfato se desorbe porque compite con el carbonato en la adsorción (Rahnemaie et al., 2007a) y se reducen las interferencias de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  debido a la precipitación como carbonatos sólidos. Además, en estas condiciones la materia orgánica presente en las muestras de suelo se disuelve y se puede eliminar añadiendo carbón activo en exceso.

Para cada muestra del suelo se prepararon disoluciones con distintas proporciones sólido-disolución. Así se trabajó con disoluciones con un SSR de 1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25, 1/30, 1/50, 1/100, 1/200 y 1/300 kg/L. Para eliminar la interferencia de la materia orgánica, se añadieron 0,40 g de carbón activo por gramo de suelo. Posteriormente, estas suspensiones se agitaron en un agitador automático a baja velocidad para evitar la abrasión de las muestras, lo que modificaría la cantidad de fosfato extraída al liberar, por ejemplo, el fosfato que forma parte de la estructura de las muestras o aquel que se encuentra en los poros del material o en otras zonas que podrían quedar expuestas modificando el área superficial inicial. En base a estudios previos, se empleó un tiempo de reacción de 15 días (Hiemstra

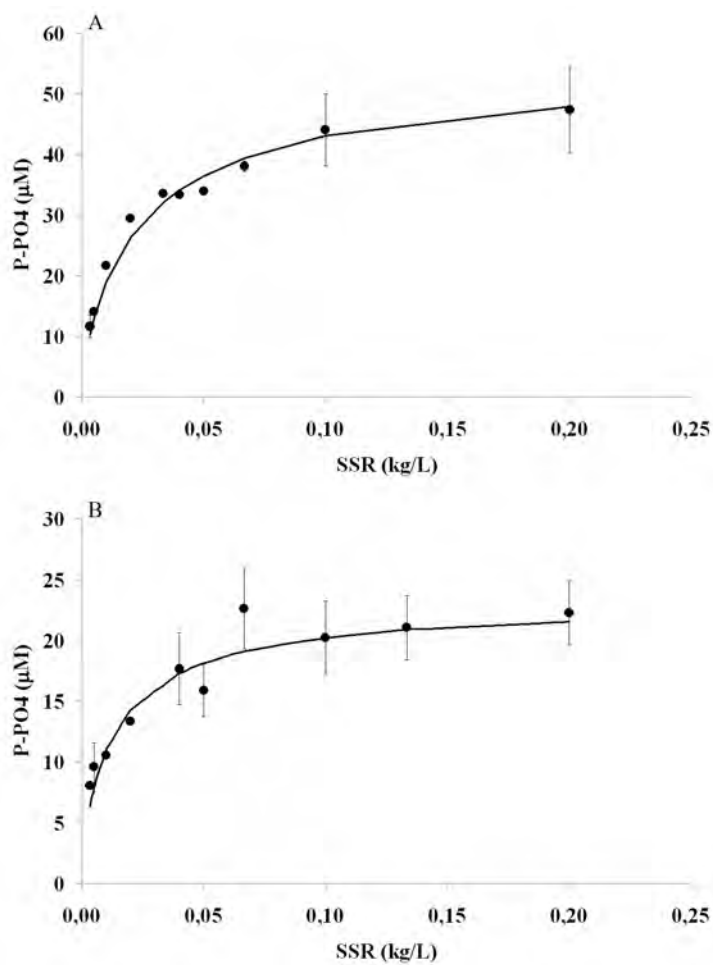
et al., 2010a). Después de alcanzarse el equilibrio, se centrifugaron las suspensiones para separar el sobrenadante y se filtraron mediante un filtro Millipore de  $0,45\ \mu\text{m}$ . Se acidificó el extracto hasta pH 2 para después medir la concentración de fosfato disuelto mediante el método del azul de molibdeno (Murphy y Riley, 1962). Este método se basa en la formación de un complejo de fosfomolibdato antimonílico que se reduce en presencia de ácido ascórbico produciendo un compuesto de fosfato de color intenso, cuya absorbancia puede ser medida entre 700 y 880 nm. Se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer midiendo la absorbancia a 880 nm con un espectrofotómetro UV-visible JASCO V-530.

Para evaluar el área superficial reactiva se utilizó el modelo de complejación superficial CD-MUSIC (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996), ya que en las condiciones controladas del experimento permite determinar el área superficial reactiva de la fracción de óxidos minerales presentes de las dos muestras de suelo ferrálico interpretando el proceso competitivo de adsorción-desorción fosfato-carbonato (tabla 5.1).

A partir de los datos experimentales obtenidos en la desorción de fosfato se calcula el área superficial que consigue reproducir dichos datos con los parámetros de la tabla 5.2. Los únicos parámetros ajustables en el modelo fueron el área superficial reactiva ( $A$  en  $\text{m}^2/\text{kg}$  suelo) y el fosfato adsorbido reversiblemente ( $P_{rev}$  en  $\text{mmol}/\text{kg}$ ).  $\Gamma$  se calcula con el modelo CD-MUSIC para cada valor experimental de  $c$  y, aunque idealmente sólo dos concentraciones son suficientes para calcular el área superficial reactiva (ecuación 5.1), en el presente trabajo se utilizaron diez SSR diferentes para cada muestra.

En la figura 5.1 se muestran los resultados de las extracciones con bicarbonato, en donde se representa la concentración de fosfato en la disolución de bicarbonato sódico frente a la variación de SSR. Se puede observar una tendencia similar en las curvas de ambos horizontes. Las concentraciones de fosfato más altas se corresponden con elevados SSR. A medida que disminuye el SSR se observa una disminución en la concentración del fosfato en disolución. Si la muestra no liberase ninguna cantidad de fosfato se observaría una línea recta con pendiente 1 (figura 5.2), ya que únicamente tendría lugar la dilución de la suspensión de suelo. Sin embargo, la representación de los datos experimentales se desvía de dicha línea, sobre todo a valores altos de SSR. Esto se debe a que se produce una liberación de fosfato no lineal de la matriz del suelo a medida que se diluye la muestra, es decir, a medida que disminuye el SSR. Se espera que los suelos con la menor variación en la concentración de fosfato, es decir, los que tienen una mayor capacidad de tamponamiento, tengan un área superficial reactiva mayor (Hiemstra et al., 2010a). Por lo tanto, esta desviación de las curvas de la dilución lineal está relacionada con el valor de área superficial reactiva de la muestra ( $\text{m}^2/\text{kg}$  suelo).

Para cada muestra se ajustó la cantidad de fosfato unido reversiblemente y el área superficial reactiva (tabla 5.2), obteniendo una buena reproducción de los resultados experimentales ( $R^2 > 0,98$ , figura 5.1). El área superficial calculada mediante el ajuste con el modelo CD-MUSIC se debe considerar un área “efectiva”



**Figura 5.1:** Fosfato en disolución liberado mediante el método de extracción con bicarbonato para diferentes proporciones sólido-disolución (SSR). (A) Horizonte Ap1; (B) Horizonte Bw1. Las líneas corresponden a los ajustes según el modelo CD-MUSIC.

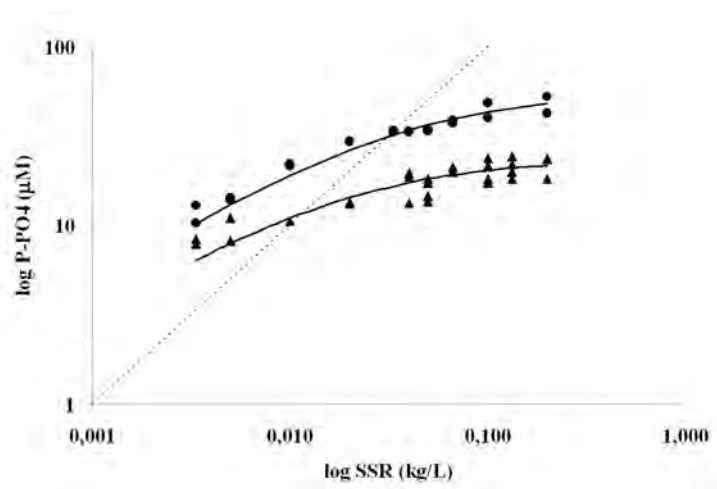


**Tabla 5.1:** Especies y parámetros del modelo CD-MUSIC (Hiemstra et al., 2010a) empleados para determinar el área superficial reactiva en las muestras del ferralsol. Las capacitancias fueron  $C_1 = 0,93 \text{ F/m}^2$  y  $C_2 = 0,75 \text{ F/m}^2$ . Los parámetros  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente. La densidad de posiciones superficiales para los grupos mono y triplemente coordinados fue de  $N_{s,1} = 3,45 \text{ posiciones/nm}^2$  y  $N_{s,3} = 2,7 \text{ posiciones/nm}^2$ , respectivamente.

Reacciones	$\equiv\text{FeOH}$	$\equiv\text{Fe}_3\text{O}$	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$	1	0	0	0	0	0,00
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2}$	1	0	+1	0	0	9,30
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	1	0	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	1	0	+1	-1	0	-0,96
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$	0	1	0	0	0	0,00
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$	0	1	+1	0	0	9,30
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	0	1	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	0	1	+1	-1	0	-0,96
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \text{ (B)}$	2	0	0,46	-1,46	0	29,72
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH (MH)}$	1	0	0,28	-1,28	0	27,63
$\equiv(\text{FeO})_2\text{CO}$	2	0	0,62	-0,62	0	22,01
$\equiv(\text{FeO})_2\text{CO} \dots \text{Na}^+$	2	0	0,62	0,38	0	22,03
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2} \dots \text{CO}_3^{2-}$	1	0	+1	-2	0	10,22
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2} \dots \text{CO}_3^{2-}$	0	1	+1	-2	0	10,22
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}\text{Ca}^{2+}$	1	0	0,31	1,69	0	3,23
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}\text{CaOH}^+$	1	0	0,31	0,69	0	-6,42
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} \dots \text{Ca}^{2+}$	1	0	0	+2	0	1,8
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} \dots \text{Ca}^{2+}$	0	1	0	+2	0	1,8
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}\text{Mg}^{2+}$	1	0	0,72	1,28	0	4,52
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}\text{MgOH}^+$	1	0	0,72	0,28	0	-6,78

del suelo, ya que representa el comportamiento de la fracción mineral del suelo, representada por el óxido mineral goetita, con la que ha sido calibrado el modelo.

Utilizando la cantidad de óxidos de hierro extraída con DCB (mmol/kg), se puede transformar el área superficial efectiva obtenida del ajuste de los datos de desorción de fosfato ( $\text{m}^2/\text{g}$  suelo) en el área superficial específica para el óxido presente ( $\text{m}^2/\text{g}$  óxido-DCB). Si se hace esto para las áreas superficiales efectivas del presente estudio (tabla 5.3), el área superficial específica obtenida es  $35,7 \text{ m}^2/\text{g}$  óxi-



**Figura 5.2:** Desviación de la dilución lineal en las curvas de extracción con bicarbonato en ambos horizontes del suelo ferrálico. (○) Ap1; (△) Bw1. Las líneas corresponden a los ajustes del modelo CD-MUSIC. La línea discontinua representa la dilución lineal.

**Tabla 5.2:** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de la extracción con bicarbonato.

	$P_{rev}$ (mmol/kg)	$A$ (m <sup>2</sup> /g suelo)
<b>Ap1</b>	$8,40 \pm 0,19$	$7,40 \pm 0,08$
<b>Bw1</b>	$5,46 \pm 0,11$	$5,89 \pm 0,02$

do para el horizonte Ap1 y 25,9 m<sup>2</sup>/g óxido para el horizonte Bw1. Estos valores han sido calculados en base a una masa molar de 89 g/mol Fe correspondiente a la goetita.

**Tabla 5.3:** Transformación del área superficial reactiva empleando los valores de las extracciones selectivas con DCB.

	Fe-DCB (mmol/kg)	$A$ (m <sup>2</sup> /g óxido – DCB)
<b>Ap1</b>	2325	35,7
<b>Bw1</b>	2558	25,9

Estos valores de área superficial específica están relacionados con el tamaño de las partículas. Se pueden calcular los diámetros ( $d$ ) de dichas partículas a través de la fórmula  $d = 6/(\rho A)$ , considerando partículas esféricas no porosas con una densidad ( $\rho$ ) de 3,5 g/cm<sup>3</sup> (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009). De esta forma, si se tiene en cuenta el área obtenida de la extracción con DCB se obtienen unos

diámetros de 48 nm para las partículas del horizonte Ap1 y 66 nm en el horizonte Bw1, tamaños típicos de goetitas sintéticas (Kosmulski et al., 2004).

Al comparar los resultados del área superficial reactiva obtenidos en este estudio con la de los suelos del trabajo de Hiemstra et al. (2010a) se observó que el valor del área efectiva para las muestras de suelo ferrálico se encuentra dentro del intervalo 3–30 m<sup>2</sup>/g suelo que obtuvieron dichos autores. Por otra parte, cuando se expresa esta área en función del contenido total de óxidos de hierro y aluminio, los resultados de área superficial específica obtenidos en el trabajo de Hiemstra et al. (2010a) están entre 200–1200 m<sup>2</sup>/g óxido, con nanopartículas del orden de  $\simeq$  1–10 nm. En el presente estudio, sin embargo, existe una mayor proporción de óxidos de hierro y aluminio por lo que al realizar la transformación se obtienen partículas de tamaño  $\simeq$  40–70 nm. Estas diferencias vienen dadas por la mayor proporción de óxidos de hierro presentes en el suelo ferrálico de este estudio, además de a una menor cantidad de fósforo, en relación con el estudio de Hiemstra et al. (2010a).

## 5.3. Estudio de la reactividad

El tipo más usual de ensayo llevado a cabo para estudiar la biodisponibilidad de fosfato en muestras naturales consiste en experimentos de adsorción. Generalmente, se realizan experimentos en “batch”, es decir, se equilibran submuestras de un suelo a temperatura constante (isoterma) con volúmenes iguales de disoluciones en las que existen diferentes concentraciones de la sustancia de interés a adsorber (adsorbato) y se determina la cantidad remanente en disolución después de la adsorción. La representación gráfica de cantidad adsorbida por el suelo frente a la concentración de la solución de equilibrio se denomina isoterma de adsorción.

El tiempo de equilibrado varía ampliamente dependiendo del sistema que se estudie: el intercambio de un catión simple como el Ca<sup>2+</sup> puede completarse en minutos (Marcano-Martinez y McBride, 1989), mientras que la adsorción de fosfato puede continuar aumentando durante dos días e incluso después avanzar a un ritmo muy lento durante meses, dependiendo del tipo de suelo (Barrow, 1983; Torrent et al., 1994). En general, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio debe determinarse en cada caso.

### 5.3.1. Materiales y métodos

Para obtener las isotermas de adsorción de fosfato se prepararon suspensiones de suelo de 10 g/L a fuerza iónica 0,1 M utilizando como electrolito de fondo KNO<sub>3</sub>. El fosfato se añadió a las suspensiones a partir de una disolución madre de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Los experimentos se realizaron en “batch” añadiendo sobre 20 mL de la suspensión de suelo diferentes volúmenes de la disolución madre del anión para conseguir un intervalo de concentraciones de fosfato entre 0,02–0,30 mM para la muestra Ap1 y 0,1–1,0 mM para la muestra Bw1. A continuación, se ajustó a pH

5, 8 y 10 las distintas suspensiones mediante pequeñas adiciones de  $\text{HNO}_3$  0,2 M o  $\text{KOH}$  0,1 M y se reajustó periódicamente durante el experimento. Se burbujeó  $\text{N}_2$  durante el proceso para evitar la contaminación por  $\text{CO}_2$  y el material empleado fue de polietileno. Para la muestra del horizonte superior, Ap1, se obtuvieron las isotermas a pH 5 y 10, mientras que para la muestra del horizonte Bw1 fueron realizadas a pH 5 y 8. Estos valores de pH fueron escogidos de manera que se apreciase bien la influencia del mismo en la adsorción. Se verificó que con 24 h de agitación era suficiente para alcanzar el equilibrio. Períodos de tiempo superiores no mostraban un aumento significativo en la adsorción.

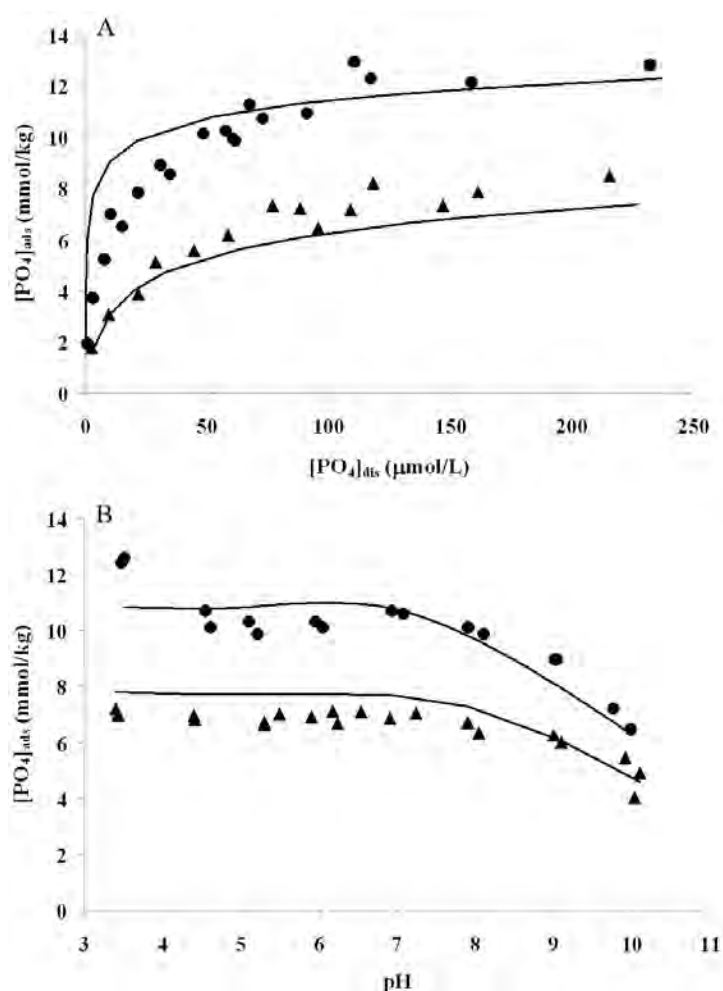
Para determinar la concentración de fosfato en disolución, una vez alcanzado el equilibrio, se filtraron las suspensiones mediante un filtro Millipore de  $0,45\ \mu\text{m}$ , de tal modo que únicamente se medía el fosfato presente en la fase líquida. Para realizar las medidas en disolución se empleó el método propuesto por Murphy y Riley (1962) y que ya fue comentado anteriormente.

Otra manera de estudiar la reactividad de fosfato es la obtención de ejes de pH. En estos experimentos se representa la cantidad de fosfato adsorbida en función del pH de la disolución, por lo que, a diferencia de las isotermas, muestran de una forma directa la dependencia de la adsorción con el pH. En cada horizonte, los ejes de pH fueron realizados a dos concentraciones de fosfato distintas para cada horizonte y barriendo el intervalo de pH comprendido entre 4 y 10. Al igual que para la obtención de las isotermas, se realizaron experimentos en “batch” en los que sobre 20 mL de las suspensiones de suelo de concentración 10 g/L se añadió la cantidad de fosfato correspondiente y se ajustó el pH mediante adiciones de  $\text{HNO}_3$  0,2 M o  $\text{KOH}$  0,1 M, reajustando el mismo cada cierto tiempo durante la realización del experimento. En el horizonte Ap1 se obtuvieron los ejes de pH a  $[\text{PO}_4]_{\text{total}}$  de 80 y  $160\ \mu\text{M}$  y en el Bw1 las  $[\text{PO}_4]_{\text{total}}$  fueron de 400 y  $800\ \mu\text{M}$ . Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de  $\text{N}_2$  para evitar la contaminación debida a la presencia de  $\text{CO}_2$  y como electrolito de fondo se utilizó  $\text{KNO}_3$  a una fuerza iónica constante de 0,1 M. Se utilizó material de polietileno para evitar la contaminación por silicatos de las muestras y la temperatura se mantuvo a  $25 \pm 1\ ^\circ\text{C}$  en todos los experimentos.

### 5.3.2. Horizonte Ap1

Como se indicó en el capítulo de caracterización (capítulo 2, tabla 2.1), el horizonte superficial del ferralsol, Ap1, se caracteriza por poseer un mayor contenido en materia orgánica en relación con el horizonte más profundo. Esta característica es necesario tenerla en cuenta para simular la reactividad del mismo, ya que condicionará de una forma importante las interacciones que se produzcan en la interfase sólido-disolución y, como consecuencia, se espera que influya en la adsorción de fosfato aportando carga negativa a la superficie y compitiendo por las posiciones de adsorción.

En la figura 5.3A se muestran las isotermas de adsorción de fosfato sobre la muestra Ap1 en  $\text{KNO}_3$  0,1 M a pH 5 y pH 8. Como se puede observar, el fosfato



**Figura 5.3:** Adsorción de fosfato en el horizonte Ap1 a fuerza iónica 0,1 M en  $\text{KNO}_3$ . (A) Isotermas de adsorción:  $\circ$  pH 5 y  $\triangle$  pH 8; (B) Ejes de pH con concentraciones iniciales de fosfato:  $\circ$  160  $\mu\text{M}$  y  $\triangle$  80  $\mu\text{M}$ . Las líneas corresponden a los ajustes según el modelo CD-MUSIC.

presenta una afinidad alta por las partículas de suelo, aumentando su adsorción a medida que el pH disminuye. Este comportamiento es muy similar al observado en los óxidos de hierro (ver sección 4.4.3), lo cual era de esperar si se tiene en cuenta que dichos óxidos son una fracción importante en la composición de este horizonte superficial. La disminución de la adsorción que se observa a medida que aumenta el pH puede explicarse, por una parte, debido a que la carga superficial de las partículas del suelo es más negativa a medida que aumenta el pH, por lo que se produce un efecto de repulsión electrostática entre las especies de fosfato cargadas

negativamente y la superficie, ya que el anión se encuentra más desprotonado (con más carga negativa) a valores elevados de pH. El PZC de los óxidos de hierro en condiciones naturales se encuentra entre 6–7 y, como consecuencia, a valores de pH superiores la superficie tendrá una carga neta negativa. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para realizar las simulaciones se consideran óxidos de hierro en condiciones ideales con un PZC  $\simeq 9$ , por lo que la distribución de la carga en la superficie será diferente al suponer que a valores de pH  $< 9$  la carga neta superficial es positiva, favoreciendo electrostáticamente la adsorción de fosfato.

En los ejes de pH para la muestra Ap1 (figura 5.3B) se puede observar una reactividad similar a ambas concentraciones: en un amplio intervalo de pH no se aprecia efecto del mismo, pero a partir de un pH  $\simeq 7$  se produce una disminución en la adsorción, siendo más acusada en la concentración más alta.

Los parámetros obtenidos al llevar a cabo el ajuste se muestran en la tabla 5.4. Se empleó el área superficial derivada del experimento de extracción con bicarbonato (37,75 m<sup>2</sup>/g óxido) y se consideró la cantidad de óxido de hierro extraída con DCB (tabla 5.3). Se hizo así ya que, como se ha comentado anteriormente, se supone que la principal fracción reactiva en la muestra de suelo son los óxidos de hierro. Para poder reproducir los datos experimentales se trabajó en primer lugar con los ejes de pH para, posteriormente, comprobar que el modelo también reproducía las isotermas de adsorción con los parámetros obtenidos en cada paso de la optimización.

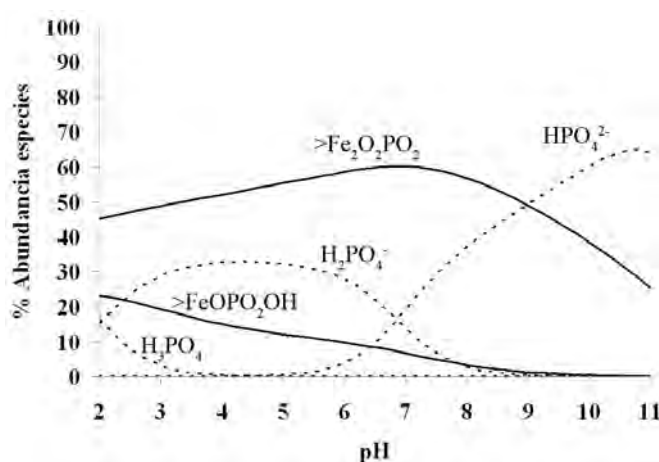
**Tabla 5.4:** Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre el horizonte Ap1.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente. La densidad de los grupos  $\equiv\text{FeNOM}$  fue optimizada a  $1,18 \pm 0,24$  posiciones/nm<sup>2</sup>.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	$30,02 \pm 0,25$
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	0,28	-1,28	0	$27,27 \pm 0,37$
$R^2 = 0,8613$				

En una primera aproximación se consideraron los parámetros de la goetita ideal (tabla 5.1), aunque de este modo se sobrestimaba la adsorción de fosfato a valores de pH bajos ( $R^2 = 0,7126$ , Apéndice G figura G.1A). Como se ha comentado anteriormente, una explicación a este hecho puede ser, por un lado, la utilización de un PZC  $\simeq 9$  correspondiente a una goetita ideal en el modelo CD-MUSIC, mientras que las goetitas naturales poseen un PZC  $\simeq 6$ . Esto implicaría una carga neta positiva en un intervalo menor de pH (pH  $< 6$ ), por lo que se vería menos favorecida electrostáticamente la adsorción de fosfato. Por otro lado, es posible que otras fracciones presentes en la muestra afecten a la adsorción del anión en los óxidos de hierro, como la presencia de materia orgánica que aporta carga negativa al sistema

disminuyendo la adsorción de fosfato electrostáticamente o también es posible que parte de las posiciones reactivas de los óxidos de Fe no se encuentren disponibles debido a la competencia con otros aniones o cationes (o incluso la propia materia orgánica) presentes en la disolución de suelo.

En un segundo paso, para conseguir una mejor reproducción de los datos experimentales se optimizaron las constantes de complejación superficial (tabla 5.4), de tal forma que se mejoró la reproducción de los datos experimentales, aunque todavía se sobrestimaba la adsorción a valores de pH bajos ( $R^2 = 0,7996$ , Apéndice G figura G.1A). Al realizar la optimización, la constante del complejo bidentado no protonado (B) de fosfato aumentó ligeramente en comparación con la constante ideal ( $\log K_B = 29,72$ ), mientras que la del complejo monodentado protonado (MH) disminuyó un poco ( $\log K_{MH} = 27,63$ ), aunque si se tiene en cuenta el error experimental dichas constantes son prácticamente idénticas a las ideales para la goetita. En cualquier caso, es posible que exista una mayor afinidad del complejo bidentado de fosfato por la superficie.



**Figura 5.4:** Especiación de fosfato en el horizonte Ap1 según el modelo CD-MUSIC.  $[\text{PO}_4]_{\text{Total}} = 160 \mu\text{M}$ . Las líneas continuas corresponden a las especies superficiales de fosfato y las líneas discontinuas son las especies en disolución.

Finalmente, para mejorar el ajuste fue necesario introducir un nuevo componente superficial  $\equiv\text{FeNOM}$  que permite simular la presencia de la materia orgánica y que únicamente aporta carga negativa al sistema. Hay que tener en cuenta que en este horizonte superficial existe una mayor cantidad de materia orgánica si se compara con el horizonte más profundo y, por tanto, va a influir en la reactividad (tabla 2.1). El comportamiento de este nuevo componente será explicado con más detalle en el apartado 5.4, aunque su función es la de aportar carga negativa al igual que ocurre con la materia orgánica y se produce una disminución en la adsorción de fosfato al provocar repulsiones electrostáticas entre el fosfato y la superficie (Filius

et al., 2003). De esta manera, optimizando la densidad de los grupos  $\equiv\text{FeNOM}$  a 1,18 posiciones/nm<sup>2</sup>, el modelo reproduce de manera satisfactoria la reactividad del fosfato en el horizonte Ap1 ( $R^2 = 0,8613$ , figura 5.3, tabla 5.4).

En la figura 5.4 se muestra la especiación del fosfato en la muestra Ap1 calculada con el modelo CD-MUSIC utilizando los parámetros de la tabla 5.4. Se observa una presencia mayoritaria del complejo bidentado no protonado en todo el intervalo de pH y a valores de pH < 7 empieza a tener relevancia el complejo monodentado protonado. Esta distribución es muy similar a la observada en la goetita (figura 4.12).

### 5.3.3. Horizonte Bw1

Las isotermas de adsorción de fosfato en KNO<sub>3</sub> 0,1 M a pH 5 y 8 del horizonte más profundo del suelo ferrálico, Bw1, se muestran en la figura 5.5. Presentan una forma en *L* (Giles et al., 1960) característica de una elevada afinidad de la fase sólida por el anión a bajas concentraciones y al aumentar el pH la adsorción disminuye. Como ya se explicó anteriormente, a medida que aumenta el pH la superficie va adquiriendo carga negativa, de tal forma que aumentan las fuerzas repulsivas con respecto al anión y se produce una disminución en la adsorción. Estas fuerzas repulsivas son dominantes a valores de pH superiores al PZC, en donde la superficie tiene una carga neta negativa.

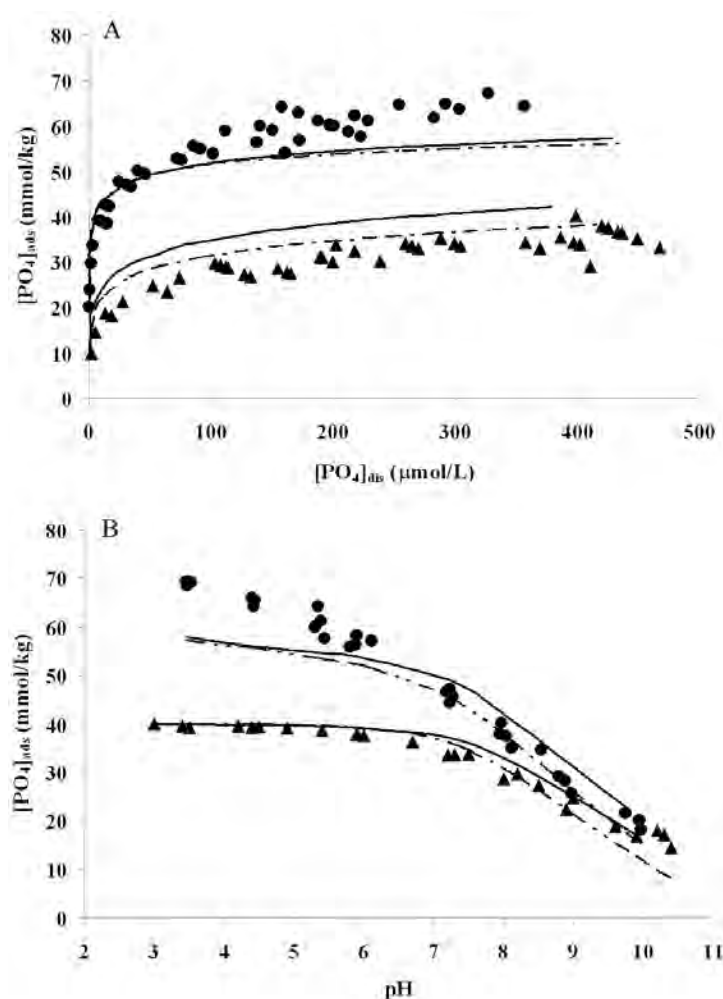
Los ejes de pH a concentraciones iniciales de fosfato de 400 y 800  $\mu\text{M}$  (figura 5.5) poseen una forma similar a los obtenidos para óxidos de Fe y Al, ya que la máxima adsorción se produce a valores relativamente bajos de pH (pH < 6) y a medida que aumenta el pH se observa una disminución en la adsorción. Esta disminución no es apreciable a [PO<sub>4</sub>] bajas hasta pH  $\approx$  6, mientras que cuando la [PO<sub>4</sub>] es mayor, la disminución de la adsorción es progresiva en todo el intervalo de pH.

En un primer paso, se intentó simular la adsorción partiendo del valor de área superficial obtenido mediante la extracción con bicarbonato (25,9 m<sup>2</sup>/g óxido Fe-DCB) y las constantes ideales para la goetita (tabla 5.1). Parece claro, sin embargo, que con el área de la extracción no se alcanza la adsorción máxima y además se queda muy por debajo de la adsorción experimental ( $R^2 < 0,5$ , Apéndice G figura G.1B) por lo que para conseguir un aumento en la adsorción es necesario o bien aumentar el área superficial específica o aumentar la densidad de posiciones de adsorción.

Se observó que al aumentar el área superficial a 102 m<sup>2</sup>/g óxido se conseguía una mejor reproducción de los datos experimentales, aunque el ajuste no fue demasiado bueno ( $R^2 = 0,7723$ , Apéndice G figura G.1B). Hay que tener en cuenta que este aumento en el área superficial específica implica una disminución en el tamaño de partícula (de  $\sim 66$  nm a  $\sim 16$  nm) si suponemos que son partículas no porosas.

Con el área superficial fijada a 102 m<sup>2</sup>/g óxido se optimizaron las constantes ideales de complejación de fosfato para intentar alcanzar una mejor simulación de su reactividad. De esta manera, se reproducen satisfactoriamente los resultados





**Figura 5.5:** Adsorción de fosfato en el horizonte Bw1 a fuerza iónica 0,1 M en  $\text{KNO}_3$ . (A) Isotermas de adsorción:  $\circ$  pH 5 y  $\triangle$  pH 8; (B) Ejes de pH con concentraciones iniciales de fosfato:  $\triangle$  400  $\mu\text{M}$  y  $\circ$  800  $\mu\text{M}$ . Las líneas se corresponden al ajuste del modelo CD-MUSIC empleando los parámetros de la tabla 5.5 (líneas discontinuas—opción 1; líneas continuas—opción 2).

experimentales, aunque se produce una subestimación de la adsorción de fosfato a valores de  $\text{pH} < 7$  cuando su concentración inicial es elevada ( $R^2 = 0,9336$ , figura 5.5, opción 1). Los parámetros del ajuste se muestran en la opción 1 de la tabla 5.5. Los valores de las constantes de complejación de fosfato a los que conduce este ajuste son menores que los ideales para la goetita y la afinidad de los complejos superficiales bidentado (B) y monodentado protonado (MH) es prácticamente equivalente.

La otra forma de aumentar la adsorción es modificar las densidades de los grupos superficiales de la goetita ideal, tanto los grupos monocoordinados ( $N_{s,1} = 3,45$ )

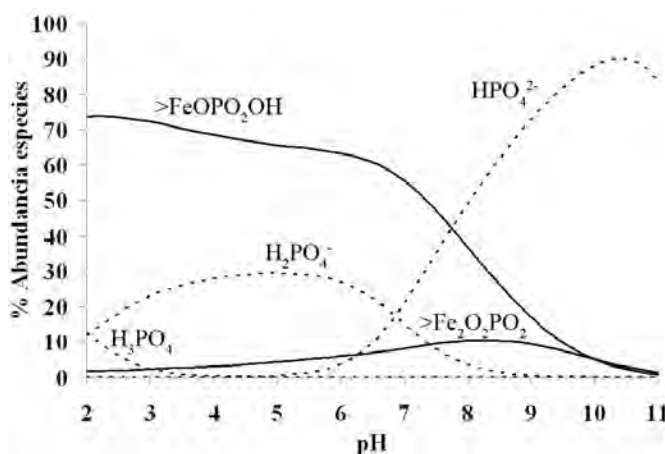
**Tabla 5.5:** Parámetros obtenidos con el modelo CD-MUSIC para describir la adsorción de fosfato sobre el horizonte Bw1.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.  $N_{s,1}$  y  $N_{s,3}$  son las densidades de posiciones para los grupos mono y triplemente coordinados, respectivamente, expresadas en posiciones/nm<sup>2</sup>.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Opción 1: área=102 m<sup>2</sup>/g óxido, <math>N_{s,1} = 3,45</math>, <math>N_{s,3} = 2,7</math></i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	27,24±0,47
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	0,28	-1,28	0	26,94±0,23
$R^2 = 0,9336$				
<i>Opción 2: área=78 m<sup>2</sup>/g óxido, <math>N_{s,1} = 7</math>, <math>N_{s,3} = 1</math></i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	0,46	-1,46	0	27,89±0,40
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	0,28	-1,28	0	27,22±0,08
$R^2 = 0,8983$				

como los triplemente coordinados ( $N_{s,3} = 2,7$ ), de forma que la densidad total de grupos aumente, manteniendo el área superficial próxima a la que resulta de la extracción. Al hacer esto, se consigue que las constantes de complejación de fosfato varíen menos con respecto a las constantes ideales (disminuyen las constantes del complejo bidentado y monodentado protonado, tabla 5.5 opción 2) y se obtiene un ajuste similar al anterior ( $R^2 = 0,8983$ , figura 5.5 opción 2). Al aumentar la densidad de grupos se consigue una buena reproducción de los datos experimentales con un área superficial específica de 78 m<sup>2</sup>/g óxido, valor que se encuentra más próximo al encontrado en la extracción con bicarbonato. De esta forma el tamaño de partícula es  $\simeq 22$  nm. La densidad de posiciones para los grupos monocoordinados se fijó a 7 posiciones/nm<sup>2</sup>, mientras que para los grupos triplemente coordinados la densidad fue de 1 posiciones/nm<sup>2</sup>, resultando un valor de 8 posiciones/nm<sup>2</sup> para la densidad total de grupos, superior al valor de 6 posiciones/nm<sup>2</sup> de la goetita ideal.

Este valor de 8 posiciones/nm<sup>2</sup> se puede explicar si se considera que la goetita presente en la muestra es una goetita con imperfecciones, en donde las caras mayoritarias no son la combinación de las caras cristalinas (101)/(001), sino que predominan las caras (101) y (210)/(010). Un valor de  $N_{s,1} = 7$  implica altas proporciones de la cara (210) o (010) en donde existe una alta densidad de grupos monocoordinados para poder explicar la elevada capacidad de adsorción de PO<sub>4</sub>. Además, el valor de área superficial específica de 78 m<sup>2</sup>/g obtenido en el ajuste se encuentra dentro del intervalo típico de valores para goetitas con imperfecciones, que es  $\simeq 60$ –80 m<sup>2</sup>/g (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008). Cabe pensar también en la posibilidad de la presencia de ferrihidrita, asumiendo que la superficie está compuesta predominantemente por grupos superficiales monocoordinados al existir

proporciones equivalentes de las caras cristalinas (101), (010) y (210) de la goetita (Hiemstra y van Riemsdijk, 2009; Villalobos y Antelo, 2011).



**Figura 5.6:** Especiación de fosfato en el horizonte Bw1 según el modelo CD-MUSIC.  $[\text{PO}_4]_{\text{total}} = 400 \mu\text{M}$ . Las líneas continuas corresponden a las especies superficiales de fosfato y las líneas discontinuas son las especies en disolución.

Cualquiera de los dos ajustes presentados en la figura 5.5 son aceptables, aunque si se tiene en cuenta el parámetro del área superficial específica (tabla 5.5), el más adecuado sea aquel en donde se alcanza un menor valor de la misma, ya que se aproxima más al obtenido en la extracción con bicarbonato. De esta manera, se modifica la densidad de grupos superficiales al suponer que la goetita no es la ideal en el suelo y se obtiene un ajuste razonablemente bueno en la mayor parte del intervalo de pH.

En la figura 5.6 se muestra la especiación del fosfato en la muestra Bw1 calculada con el modelo CD-MUSIC a partir de los parámetros de la tabla 5.5, opción 2. A diferencia de la muestra Ap1, en la muestra Bw1 existe una predominancia del complejo monodentado protonado en todo el intervalo de pH y una contribución del complejo bidentado no protonado a valores de pH intermedios-básicos.

## 5.4. Sensibilidad del modelo CD-MUSIC

Los suelos son sistemas heterogéneos, lo cual implica que existen diversas fracciones o componentes que pueden interaccionar entre sí y que de una u otra forma afectarán a la adsorción de aniones. Algunos de los componentes que se pueden encontrar en la mayoría de los suelos son el calcio, la materia orgánica o distintos tipos de precipitados.

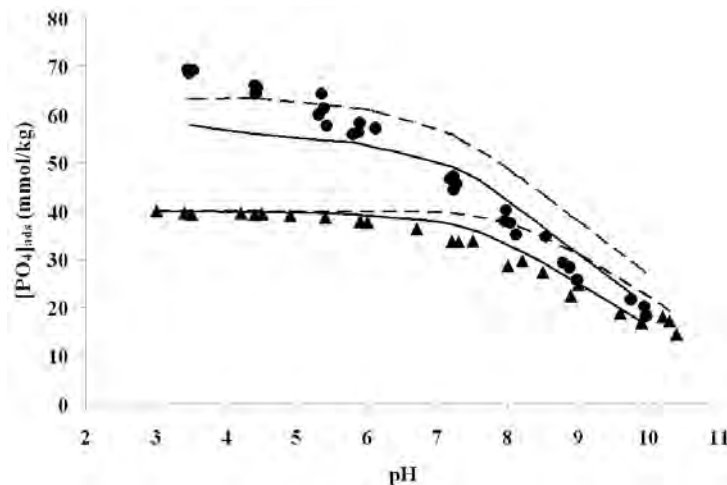
Para comprobar cómo afectan diversos factores a la adsorción de fosfato sobre el suelo ferrálico se realizaron varias simulaciones a través del modelo CD-MUSIC

en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ , de precipitados de hierro y aluminio y de materia orgánica. Se muestran a continuación la influencia de dichos factores en el horizonte más profundo.

#### 5.4.1. Efecto del $\text{Ca}^{2+}$

El calcio es uno de los cationes más importantes desde el punto de vista cuantitativo en el medio ambiente. En sistemas acuáticos la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  varía entre menos de 0,1 mmol/L en aguas superficiales hasta más de 10 mmol/L en agua de mar. La presencia de Ca afecta al comportamiento de aniones importantes tales como el fosfato, ya que tanto puede influir en la adsorción como en la precipitación (apatita, hidroxiapatita).

Para simular la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en el suelo con el modelo CD-MUSIC y estudiar cómo influye en la adsorción de fosfato, se introdujo en los cálculos la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución en una concentración de 10 mmol/kg, correspondiente a aproximadamente diez veces el  $\text{Ca}^{2+}$  de cambio (1,34 mmol/kg, tabla 2.1). Esta es una concentración generalmente baja en sistemas naturales (Rietra et al., 2001), aunque puede influir de manera importante en la adsorción de fosfato en el suelo como se verá posteriormente. Las constantes de complejación utilizadas son las mismas que se presentan en la tabla 5.1.



**Figura 5.7:** Efecto del  $\text{Ca}^{2+}$  en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. Líneas continuas, ausencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ; líneas discontinuas,  $[\text{Ca}] = 10 \text{ mmol/kg}$ . Los símbolos se corresponden a los datos experimentales:  $\triangle$   $[\text{PO}_4] = 400 \mu\text{M}$ ;  $\circ$   $[\text{PO}_4] = 800 \mu\text{M}$ .

Al realizar las simulaciones en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  (figura 5.7) se observa un aumento en la adsorción a concentraciones iniciales de fosfato de 400 y 800  $\mu\text{M}$ , haciéndose evidente a valores de pH elevados ( $\text{pH} > 7$ ) cuando la concentración de

fosfato inicial es menor. Este comportamiento ha sido observado previamente en óxidos de hierro (Rietra et al., 2001; Stachowicz et al., 2008) y puede ser debido a una acción sinérgica del sistema  $\text{Ca-PO}_4$ , esto es, la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución favorece de forma electrostática la adsorción de fosfato al atraer a los aniones hacia la superficie mineral.

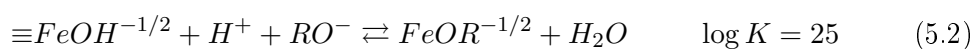
### 5.4.2. Efecto de la materia orgánica

Dentro de los componentes sólidos del suelo, la materia orgánica representa entre un 0,5 y un 5 % en peso del horizonte superficial de un suelo mineral, aunque en suelos orgánicos puede alcanzar hasta casi el 100 %. La reactividad de esta fracción es tan alta que incluso en los contenidos más bajos ejerce un gran efecto sobre las reacciones químicas del suelo. La biodisponibilidad, toxicidad y movilidad de iones en el medioambiente viene determinada en gran medida por la interacción con la materia orgánica y las partículas minerales.

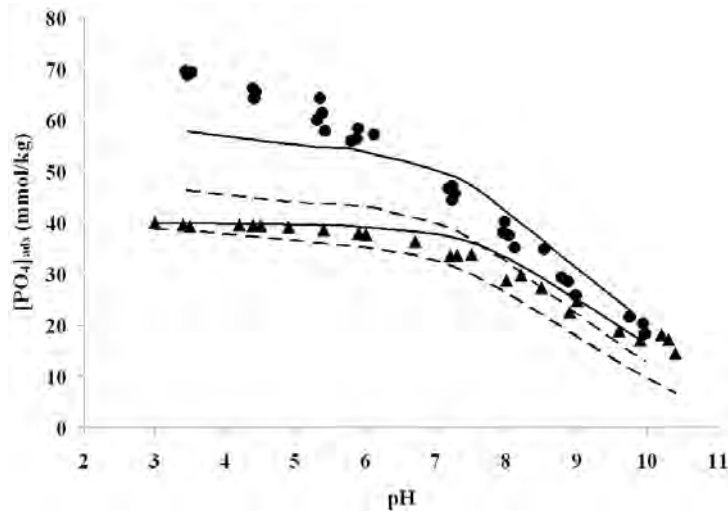
Las sustancias húmicas que forman parte de la materia orgánica pueden estar presentes en las partículas de óxidos minerales de muestras naturales (Kaiser y Guggenberger, 2003; Hiemstra et al., 2010b), lo cual afectará a la unión de aniones inorgánicos (Gustafsson, 2006; Weng et al., 2008). Aunque estas interacciones son complejas, la materia orgánica ejerce normalmente un doble efecto en la adsorción de aniones: por un lado aporta carga negativa al sistema que influirá electrostáticamente en el proceso de adsorción y, por otro, compite por las posiciones de adsorción del óxido mineral con el anión.

Para evaluar el efecto de la materia orgánica en la adsorción de fosfato mediante el modelo CD-MUSIC se consideró su presencia de dos formas distintas: mediante un componente  $\text{RO}^-$  o mediante un componente  $\equiv\text{FeNOM}$ . La aproximación empleada por Gustafsson (2006), es decir, suponer la existencia de un componente  $\text{RO}^-$  perteneciente a la materia orgánica, se diferencia de esta última ( $\equiv\text{FeNOM}$ ) (Hiemstra et al., 2010b) debido a que el componente  $\text{RO}^-$  se introduce en disolución con una constante de afinidad aproximada. Hay que tener en cuenta que el componente  $\equiv\text{FeNOM}$  para simular la presencia de materia orgánica en el modelo de complejación superficial ha sido utilizado anteriormente para describir la reactividad de fosfato en el horizonte Ap1. Se estudiará ahora el efecto que posee la materia orgánica en el horizonte Bw1 mediante las dos aproximaciones mencionadas.

En una primera simulación, se introdujo el componente  $\text{RO}^-$  como grupo reactivo perteneciente a la materia orgánica (Gustafsson, 2006). De esta manera, se describe la interacción de la materia orgánica mediante la adsorción de dicho grupo reactivo sobre la superficie del óxido de hierro, donde se forma un complejo monodentado con los grupos monocoordinados de Fe de la manera siguiente:

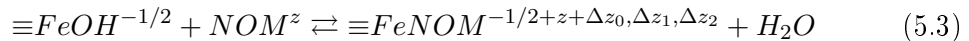


Para asegurar que el grupo reactivo  $\text{RO}^-$  se encuentra adsorbido en su totalidad, se establece una constante relativamente elevada,  $\log K = 25$  (Gustafsson, 2006). Además, al considerar que el grupo  $\text{RO}^-$  se encuentra completamente adsorbido no es necesario tener en cuenta la concentración de la materia orgánica disuelta. Así, se tienen en cuenta el proceso de competencia por las posiciones de adsorción del óxido de Fe y el aporte de carga negativa. En la figura 5.8 se representa el efecto producido por este grupo reactivo con una concentración  $[\text{RO}^-] = 30 \text{ mmol/kg}$ , concentración elegida para observar un efecto significativo sobre la adsorción. Como era de esperar, la introducción de este grupo en el modelo produce una disminución en la adsorción de fosfato debido la competencia entre el anión fosfato y el grupo  $\text{RO}^-$  por las posiciones de adsorción. Asimismo, esta disminución en la adsorción de fosfato también es debida al aporte de carga negativa por parte de la materia orgánica, ya que dificulta la adsorción de fosfato debido a repulsiones electrostáticas (Antelo et al., 2007).



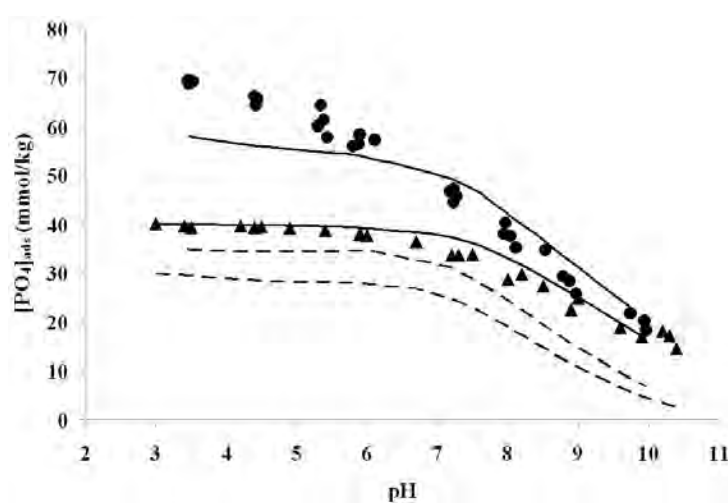
**Figura 5.8:** Efecto de la materia orgánica (componente  $\text{RO}^-$ ) en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. Líneas continuas, ausencia de materia orgánica; líneas discontinuas,  $[\text{RO}^-] = 30 \text{ mmol/kg}$ . Los símbolos se corresponden con los datos experimentales:  $\triangle$   $[\text{PO}_4] = 400 \text{ } \mu\text{M}$ ;  $\circ$   $[\text{PO}_4] = 800 \text{ } \mu\text{M}$ .

Existe otra forma para considerar los efectos de la materia orgánica. Basándose en la aproximación propuesta por Hiemstra et al. (2010b) se puede definir un nuevo componente superficial para simular el efecto de la materia orgánica natural (natural organic matter, NOM). Para este nuevo componente, denominado  $\equiv\text{FeNOM}$ , se puede definir su reacción superficial como sigue:



donde  $\text{NOM}^z$  es un componente superficial adicional con  $z = -1$ , ya que la materia orgánica se representa únicamente con el componente  $\equiv\text{FeNOM}$ . La carga

superficial de las especies  $\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$  y  $\text{NOM}^z$  ( $-1/2 + (-1)$ ) se redistribuye entre los planos electrostáticos, de tal forma que  $\Delta z_0 + \Delta z_1 + \Delta z_2 = 0$  debido a que no se introduce carga por parte de ningún componente en disolución en la interfase. Al formarse la nueva especie la carga estará neutralizada, por lo que la carga necesaria para lograrlo (+1,5) pasa de estar en el plano de Stern a la superficie. Por tanto,  $\Delta z_0 = +1,5$  y  $\Delta z_1 + \Delta z_2 = -1,5$  quedando finalmente las cargas en los planos electrostáticos como  $\Delta z_0 = +1,5$ ,  $\Delta z_1 = -1,0$  y  $\Delta z_2 = -0,5$ , de acuerdo a una distribución típica para un ácido fúlvico adsorbido sobre goetita (Filius et al., 2000, 2003). Al ser  $\equiv\text{FeNOM}$  un componente superficial se podrá optimizar el valor de su densidad de posiciones en el modelo CD-MUSIC.



**Figura 5.9:** Efecto de la materia orgánica (grupos  $\equiv\text{FeNOM}$ ) en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. Líneas continuas, ausencia de materia orgánica; líneas discontinuas,  $s_{\text{FeNOM}} = 1,18$  posiciones/ $\text{nm}^2$ . Los símbolos se corresponden con los datos experimentales:  $\triangle$   $[\text{PO}_4] = 400 \mu\text{M}$ ;  $\circ$   $[\text{PO}_4] = 800 \mu\text{M}$ .

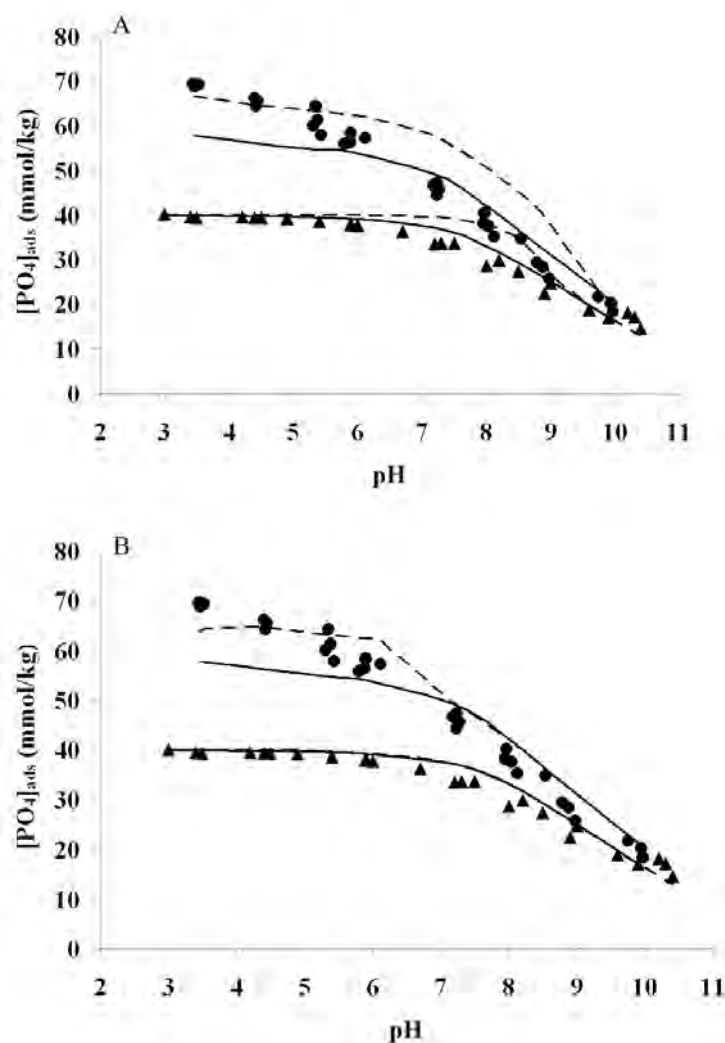
En la figura 5.9 se puede observar la influencia de estos grupos superficiales en la adsorción de fosfato cuando la densidad de los mismos es de  $1,18$  posiciones/ $\text{nm}^2$ , la misma necesaria para modelizar la influencia de la materia orgánica en el horizonte Ap1 (tabla 5.4). Se observa una disminución en la adsorción debido a la carga negativa que aportan los grupos  $\equiv\text{FeNOM}$  y a la competencia entre el fosfato y la NOM por las posiciones de adsorción. Dicha disminución es más acusada cuando la concentración de fosfato inicial es más elevada. A concentraciones iniciales elevadas de fosfato se observa una disminución en la adsorción en todo el intervalo de pH, mientras que cuando la concentración inicial es menor la reducción en la adsorción se hace patente a valores de pH neutros y básicos.

### 5.4.3. Efecto de la presencia de precipitados

La formación de precipitados es algo muy habitual en muestras naturales. Dependiendo de las condiciones de cada suelo pueden existir distintos precipitados minerales formando parte del mismo. Algunos de los más comunes son los precipitados de calcio, tales como apatita o hidroxiapatita, o los precipitados de Fe y Al. Experimentalmente es muy complicado distinguir los procesos de precipitación y adsorción, por lo que en función de la concentración existente de cada componente en el suelo es posible que la precipitación pueda ser el mecanismo fundamental de retención.

Se analizó mediante el modelo CD-MUSIC la variación en la adsorción de fosfato al considerar la presencia de precipitados de variscita ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\log K_S = -22, 1$ ) y estrengita ( $\text{FePO}_4$ ,  $\log K_S = -26, 4$ ). En la figura 5.10 se presentan los resultados de esta simulación. Al incluir los precipitados se produce un aumento en la adsorción de fosfato en comparación con la simulación de los datos sin tener en cuenta dicha contribución, ya que la precipitación se enmascara como adsorción produciendo una disminución de la concentración de fosfato en disolución. Se puede decir que cuando la concentración inicial de fosfato es relativamente elevada y a valores de  $\text{pH} < 6$  la precipitación parece controlar su concentración en disolución. A concentraciones iniciales de fosfato menores, únicamente la adsorción parece ser la que controla su reactividad en la interfase sólido-disolución.





**Figura 5.10:** Efecto de los precipitados de A)  $\text{FePO}_4$  y B)  $\text{AlPO}_4$  en la concentración de fosfato adsorbido calculado con el modelo CD-MUSIC. Líneas continuas, ausencia de precipitados; líneas discontinuas, (A)  $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{M}$  y (B)  $[\text{Al}^{3+}] = 100 \mu\text{M}$ . Los símbolos se corresponden con los datos experimentales:  $\triangle$   $[\text{PO}_4] = 400 \mu\text{M}$ ;  $\circ$   $[\text{PO}_4] = 800 \mu\text{M}$ .

## Bibliografía

- Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., 2007. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma* 138, 12–19.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486.
- Barrow, N. J., 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Soil Sci.* 34, 733–750.
- Beauchemin, S., Simard, R. R., Cluis, D., 1998. Forms and concentration of phosphorus in drainage water of twenty-seven tile-drained soils. *J. Environ. Qual.* 27, 721–728.
- Bengtsson, A., Lindegren, M., Sjöberg, S., Persson, P., 2007. Dissolution, adsorption and phase transformation in the fluorapatite-goethite system. *Appl. Geochem.* 22, 2016–2028.
- Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J., Sjöberg, S., 2001. Modeling proton binding at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)-water interface. *Colloids Surf. A* 179, 11–27.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. VCH Publishers, New York.
- Devau, N., Cadre, E. L., Hinsinger, P., Jaillard, B., Gérard, F., 2009. Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: Experimental and mechanistic modelling approaches. *Appl. Geochem.* 24, 2163–2174.
- Devau, N., Hinsinger, P., Cadre, E. L., Colomb, B., Gérard, F., 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2980–2996.
- Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L., Comans, R. N. J., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.

- Eusterhues, K., Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., 2005. Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: importance of specific surface area, iron oxides and micropores. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 753–763.
- Filippelli, G. M., 2002. The global phosphorus cycle. *Rev. Mineral. Geochem.* 48, 391–425.
- Filius, J. D., Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 51–60.
- Filius, J. D., Meeussen, J. C., Lumsdon, D. G., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2003. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1463–1474.
- Frossard, E., Condon, L. M., Oberson, A., Sinaj, S., Fardeau, J. C., 2000. Processes governing phosphorus availability in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 29, 15–23.
- Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.-J., 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 967–983.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973–3993.
- Goldberg, S., 1985. Chemical modeling of anion competition on goethite using the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 851–856.
- Gustafsson, J. P., 2001. Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 639–653.
- Gustafsson, J. P., 2006. Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma* 136, 320–330.
- Hesterberg, D., 2010. Macroscale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. En: Singh, B., Gräfe, M. (Eds.), *Synchrotron-based Techniques in Soils and Sediments*. Elsevier, Amsterdam, pp. 313–356.
- Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., van Riemsdijk, W. H., 2010a. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 41–58.
- Hiemstra, T., Antelo, J., van Rotterdam, A., van Riemsdijk, W. H., 2010b. Nanoparticles in natural systems II: The natural oxide fraction at interaction with natural organic matter and phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 59–69.

- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The Charge Distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4423–4436.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes. *Plant Soil* 237, 173–195.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 219–236.
- Kerr, J., Burford, M., Olley, J., Udy, J., 2011. Phosphorus sorption in soils and sediments: implications for phosphate supply to a subtropical river in southeast Queensland, Australia. *Biogeochemistry* 102, 73–85.
- Khare, N., Hesterberg, D., Martin, J. D., 2005. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2152–2160.
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., Rosenholm, J. B., 2004. Morphology of synthetic goethite particles. *J. Colloid Interface Sci.* 271, 261–269.
- Liu, Y.-T., Hesterberg, D., 2011. Phosphate bonding on noncrystalline Al/Fe-hydroxide coprecipitates. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6283–6289.
- Logue, B. A., Smith, R. W., Westall, J. C., 2004. U(VI) adsorption on natural iron-coated sands: comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials. *Appl. Geochem.* 19, 1937–1951.
- Marcano-Martinez, E., McBride, M. B., 1989. Calcium and sulfate retention by two oxisols of the brazilian cerrado. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 63–69.
- Mehra, O., Jackson, M., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317–327.
- Michel, F. M., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M. P., Serna, C. J., Boily, J.-F., Liu, Q., Ambrosini, A., Cismasu, A. C., Brown, G. E., 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 (7), 2787–2792.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., Parise, J. B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316, 1726–1729.

- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Olsen, S., Cole, C., Watanabe, F., Dean, L., 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Tech. rep., United States Department of Agriculture, Circular 939.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007a. Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* 315, 415–425.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007b. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2001. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3369–3374.
- Sharpley, A. N., McDowell, R. W., Kleinman, P. J. A., 2001. Phosphorus loss from land to water: Integrating agricultural and environmental management. *Plant Soil* 237, 287–307.
- Sparks, D. L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2008. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 320, 400–414.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Barrón, V., 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 45–51.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183, 515–527.
- Villalobos, M., Antelo, J., 2011. A unified surface structural model for ferrihydrite: Proton charge, electrolyte binding, and arsenate adsorption. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27, 139–151.
- Villalobos, M., Cheney, M. A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 412–422.
- Villalobos, M., Pérez-Gallegos, A., 2008. Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 326, 307–323.

- Violante, A., Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. M., van Riemsdijk, W. H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4436–4443.
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Hiemstra, T., 2008. Humic nanoparticles at the oxide-water interface: Interactions with phosphate ion adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8747–8752.
- Weng, L., Vega, F. A., van Riemsdijk, W. H., 2011. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8420–8428.
- Zhang, M., Alva, A. K., Li, Y. C., Calvert, D. V., 2001. Aluminum and iron fractions affecting phosphorus solubility and reactions in selected sandy soils. *Soil Sci.* 166, 940–948.

## Capítulo 6

# Reactividad de aniones en el suelo ferrálico

*Detrás de cada uno de esos libros hay un hombre. Eso es lo que a mí me interesa.*

Fahrenheit 451 (1966)

**RESUMEN:** En este capítulo se describe el proceso de adsorción de cromato, seleniato, molibdato y arseniato y su interpretación mediante el modelo CD-MUSIC.

### 6.1. Introducción

Se denomina micronutrientes a los compuestos que son esenciales en bajas concentraciones para un correcto desarrollo de plantas y animales, pero que en concentraciones elevadas pueden ser potencialmente tóxicos. Las reacciones que tienen lugar en el suelo influyen en la movilidad de estos compuestos, siendo la adsorción uno de los factores predominantes en la especiación de nutrientes y contaminantes. Mientras que el destino de la mayoría de estos compuestos viene determinado por las propiedades superficiales de la materia con la que se asocian, su reactividad, biodisponibilidad y transporte dependen de su distribución en la interfase sólido-disolución. Por lo tanto, comprender el mecanismo implicado en la adsorción-desorción es fundamental para determinar la movilidad de los nutrientes y contaminantes tanto en suelos como en ambientes acuáticos.

Algunos de los principales componentes del suelo que intervienen en la adsorción de dichos nutrientes o contaminantes son los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio. Los compuestos que existen en el suelo en forma aniónica

se adsorben principalmente en las posiciones reactivas de dichos óxidos minerales (Cornell y Schwertmann, 1996). Normalmente, la adsorción disminuye al aumentar el pH debido a una disminución de la carga neta positiva en la superficie mineral. Además, los aniones pueden adsorberse de forma específica y/o no específica, dando lugar a complejos de esfera interna y/o externa, respectivamente. En los complejos de esfera interna se produce coordinación directa con los grupos superficiales, mientras que en los complejos de esfera externa intervienen fuerzas electrostáticas entre el anión hidratado y la superficie mineral. Al existir una mayor fortaleza en el enlace, es de esperar que los compuestos que forman complejos de esfera interna con la superficie posean una menor movilidad que aquellos que forman complejos de esfera externa.

En el presente capítulo se estudió e interpretó, mediante el modelo de complejación superficial CD-MUSIC, la reactividad de los aniones cromato, seleniato, molibdato y arseniato en un suelo ferrálico, analizando cómo varía la adsorción con el pH de la disolución de suelo. Mediante el modelo CD-MUSIC se hizo una predicción de dicha reactividad en base a la información macroscópica derivada de los experimentos de adsorción, incorporando la información estructural disponible en la bibliografía para las especies adsorbidas.

### 6.1.1. Cr(VI)

El cromo se utiliza en aplicaciones industriales que comprenden desde la conservación de la madera, textiles o el curtido de cuero hasta pigmentos, cintas magnéticas o catalizadores. Además, la aplicación industrial más importante del cromo es la fabricación de acero inoxidable, ya que actúa como un inhibidor de la corrosión, y se utiliza también con propósitos refractarios debido a que proporciona un elevado punto de fusión y se comporta como químicamente inerte.

Por otra parte, el cromo es un contaminante y un potente carcinógeno, siendo las fuentes de contaminación más habituales la comida, agua o inhalación de aire que contiene el elemento (Adriano, 2001). En el medio ambiente se encuentra en dos estados de oxidación estables, hexavalente (Cr(VI)) y trivalente (Cr(III)). El Cr(III) es necesario para mantener un metabolismo normal de la glucosa, aunque en concentraciones elevadas es perjudicial, mientras que el Cr(VI) es tóxico. En condiciones aeróbicas y ausencia de reductores, el cromo es estable termodinámicamente en forma de oxianiones de Cr(VI),  $\text{HCrO}_4^-$  a  $\text{pH} < 6,5$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{pH} > 6,5$  ( $\text{pK}_a = 6,5$ ) (Peterson et al., 1997). Estas especies presentan una alta movilidad en suelos y ambientes acuáticos (Katz, 1991).

A pesar de que hay varios estudios de adsorción de cromato en oxihidróxidos, suelos y sedimentos (Zachara et al., 1989; Mesuere y Fish, 1992; Fendorf et al., 1997; Grossl et al., 1997; Weerasooriya y Tobschall, 2000; van Beinun et al., 2006; Elzinga et al., 2009), todavía existen discrepancias acerca del mecanismo de complejación superficial. Los primeros estudios de adsorción de Cr(VI) llevados a cabo sobre óxidos de hierro y caolinita proponían la existencia de complejación de esfera



externa, debido a la relativa facilidad con la que el cromo adsorbido es liberado de la superficie mineral, indicando que el complejo formado se encuentra débilmente unido a la superficie (Zachara et al., 1987, 1988). Hayes et al. (1988) confirmaron la presencia de estos complejos de esfera externa a partir del efecto de la fuerza iónica. Estos autores observaron que al aumentar la concentración del electrolito disminuye la adsorción de los iones cromato unidos mediante interacciones electrostáticas a la superficie. Sin embargo, en estudios posteriores se propone que en el mecanismo de adsorción de cromo están implicados complejos de esfera interna (Hsia et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Grossl et al., 1997). Weerasooriya y Tobschall (2000) también postularon la existencia de complejos de esfera interna para interpretar la adsorción de cromo sobre goetita mediante el modelo CD-MUSIC. En cualquier caso, se puede decir que el cromato posee una afinidad intermedia hacia los óxidos de hierro, entre los aniones fuertemente (fosfato) y débilmente (nitrato) adsorbidos (Mesuere y Fish, 1992).

### 6.1.2. Se(VI)

El selenio es un elemento traza esencial que desempeña un papel fundamental en la salud humana. Interviene en varios procesos metabólicos importantes, tales como el metabolismo de la hormona tiroidea, los sistemas de defensa antioxidante o en la función inmune (Rayman, 2000). El selenio posee uno de los márgenes más reducidos entre lo que supondría la deficiencia ( $< 40 \mu\text{g}$  por día) y los niveles tóxicos ( $> 400 \mu\text{g}$  por día) (FAO/WHO, 2004). El contenido de selenio en el suelo varía en función de su localización geográfica de manera considerable (Steinnes, 2009). Para prevenir riesgos sobre la salud relacionados tanto con el exceso como con el déficit de selenio, es fundamental comprender los factores que controlan la distribución de selenio en el medio ambiente (Winkel et al., 2012).

El selenio se puede encontrar en la naturaleza principalmente en dos estados de oxidación, Se(VI) y Se(IV). El seleniato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) es la forma más oxidada de selenio, Se(VI), y se puede encontrar en suelos en condiciones aeróbicas. Se trata de un oxianión ligeramente básico y existe en los sistemas naturales tanto en su forma desprotonada como en forma de hidrogenoseleniato ( $\text{HSeO}_4^-$ ). La adsorción de seleniato en los óxidos de hierro controla su distribución entre las fases sólida y acuosa en sistemas naturales (Peak y Sparks, 2002), aunque se trata de un anión con una afinidad no demasiado elevada por la superficie mineral y, como consecuencia, con una alta movilidad en los suelos comparado con el selenito, Se(IV) (Zhang y Sparks, 1990).

La especiación del selenio adsorbido sobre óxidos de hierro ha sido estudiada mediante técnicas espectroscópicas, entre las que se encuentran la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía de rayos X, así como mediante cálculos teóricos. Previamente, es necesario tener en cuenta que las características químicas del sulfato son muy similares a las del seleniato, por lo que es de esperar que su comportamiento en la interfase sólido-disolución sea análogo (Wijnja y Schulthess, 2000;

Rietra et al., 2001). Peak et al. (1999) y Wijnja y Schulthess (2000) estudiaron la complejación de sulfato y seleniato en óxidos de hierro mediante espectroscopía ATR-FTIR. Estos autores plantearon la formación de complejos de esfera interna y esfera externa sobre la goetita, con distintas proporciones de unos y otros en función del pH y fuerza iónica. Encontraron que a  $\text{pH} \geq 6$  el sulfato y el seleniato se adsorben como complejos de esfera externa en la goetita, mientras que a  $\text{pH} < 6$  los complejos son de esfera interna. Sostienen que los complejos de esfera interna son monodentados mononucleares o bien especies hidrogenoseleniato adsorbidas. Posteriormente, Paul et al. (2005) mediante cálculos MO/DFT (molecular orbital/density functional theory) descartarían la existencia de complejos de bisulfato en óxidos de hierro.

Hayes et al. (1987) llevaron a cabo un estudio de la adsorción de seleniato sobre goetita mediante EXAFS, concluyendo que se forman complejos de esfera externa. Por otro lado, empleando la misma técnica y en las mismas condiciones de pH y concentración de sólido, Manceau y Charlet (1994) argumentaron que el seleniato forma complejos de esfera interna bidentados sobre goetita y ferrihidrita. En un primer momento esta discrepancia fue atribuida a la fuerza iónica (Peak y Sparks, 2002), distinta en cada uno de los estudios, y recientemente fue confirmada la existencia de ambos complejos en el estudio de Fukushi y Sverjensky (2007) mediante la aplicación de un modelo de complejación superficial. Además, en este último estudio se sugiere que la goetita empleada por Hayes et al. (1987) posee unas características superficiales distintas, lo que le confiere unas propiedades de adsorción diferentes de la utilizada por Manceau y Charlet (1994). En otro trabajo realizado por Ryser et al. (2006) se estudia la especiación de selenio en suelos mediante espectroscopía de rayos X, deduciendo los diferentes estados de oxidación mediante XANES y su distribución espacial realizando mapeados de la superficie mediante XRF. Los resultados indicaron que el selenio no se distribuía uniformemente en los suelos y se encontraba asociado a Fe, Mn, Cu, Zn, y Ni.

La adsorción de seleniato sobre óxidos de hierro ha sido ampliamente estudiada mediante modelos de complejación superficial (Hayes et al., 1988; Balistrieri y Chao, 1990; Zhang y Sparks, 1990; Rietra et al., 1999, 2001; Rahnemaie et al., 2006). Sin embargo, la aplicación de estos modelos al estudio de la adsorción de seleniato en suelos es escasa (Barrow y Whelan, 1989), y únicamente se pueden encontrar trabajos que describen la reactividad de dicho anión mediante ecuaciones empíricas o estudian su especiación en sistemas naturales mediante aproximaciones basadas en la cinética del transporte o la respuesta a la variación de la fuerza iónica (Sharmasarkar y Vance, 2002; Nakamaru y Sekine, 2008; Loffredo et al., 2011; Weng et al., 2011).

### 6.1.3. Mo(VI)

El molibdeno es un elemento traza esencial para los organismos vivos. Interviene en el proceso de fijación de nitrógeno y en la reducción de nitrato en plantas,

así, legumbres que poseen déficit de molibdeno presentan síntomas de carencia de nitrógeno (Adriano, 2001). Por otro lado, cuando el molibdeno se encuentra en alta concentración puede provocar molibdenosis en animales, lo que produce una carencia de cobre si consumen forraje con un contenido total de  $\text{Mo} > 5 \text{ mg/kg}$ . Esto parece estar provocado por la fuerte complejación del tiomolibdato ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ) con el cobre, metal que está involucrado en procesos enzimáticos claves del tejido conjuntivo (Suttle, 1991).

En disolución acuosa el molibdeno se encuentra predominantemente en su estado de oxidación más elevado ( $\text{Mo(VI)}$ ), formando el anión molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Los niveles de molibdeno presentes tanto en suelos como en aguas superficiales y subterráneas dependen en gran medida de su distribución en la interfase sólido-disolución. El principal mecanismo de retención de  $\text{MoO}_4^{2-}$  en suelos es la adsorción, mecanismo que va a determinar su biodisponibilidad y movilidad. Entre los principales minerales que controlan la adsorción de molibdeno en los suelos se encuentran los óxidos de hierro, aluminio y, en menor medida, los óxidos de titanio (Bibak y Borggaard, 1994; Rietra et al., 1999; Bourikas et al., 2001).

Existen numerosos trabajos en los que se ha investigado la adsorción de molibdeno en suelos y óxidos minerales y la competencia con otros aniones (Barrow, 1970; Goldberg et al., 1996; Goldberg y Forster, 1998; Gustafsson, 2003; Xu et al., 2006; Arai, 2010). También se han empleado modelos de complejación superficial tales como el modelo de capacitancia constante (Goldberg et al., 1996), el modelo de capa difusa (Gustafsson, 2003), el modelo de triple capa (Wu et al., 2001) o el modelo CD-MUSIC (Bourikas et al., 2001; Gustafsson, 2003; Xu et al., 2006) para estudiar e interpretar la adsorción sobre óxidos minerales. Sin embargo, la utilización de modelos de complejación superficial para estudiar la adsorción de molibdeno en suelos es todavía escasa, al estar reducido su uso principalmente al modelo de capacitancia constante, el cual presenta bastantes limitaciones, y al modelo de triple capa, que no realiza una distribución de la carga de los complejos adsorbidos (Goldberg, 2009).

La descripción del comportamiento del molibdeno en sistemas naturales requiere conocer el modo de enlace de sus aniones en las superficies minerales, para lo cual se emplean métodos experimentales macroscópicos o microscópicos. Entre los métodos macroscópicos se encuentra, por ejemplo, la movilidad electroforética. Mediante este método se puede comprobar de una forma indirecta si existe adsorción específica, ya que cuando el anión molibdato forma complejos de esfera interna, el punto isoeléctrico (IEP, isoelectric point) disminuye. Así, se ha encontrado que la formación de complejos de esfera interna de molibdato parece ser dominante en las superficies de óxidos cristalinos de Fe y Al (Goldberg et al., 1996). Tal como se indicó anteriormente, otra forma de determinar macroscópicamente el posible mecanismo de adsorción es evaluar si se producen variaciones en la adsorción con la fuerza iónica (Hayes et al., 1988). Los iones que presentan una dependencia de la fuerza iónica muy pequeña se adsorben como complejos de esfera interna, como es

el caso del molibdato en goetita (Zhang y Sparks, 1989), gibsitita y óxidos amorfos de Fe y Al (Goldberg y Forster, 1998).

Para confirmar las evidencias macroscópicas y los resultados de las medidas indirectas es necesario realizar investigaciones a nivel molecular. En cualquier caso, la información espectroscópica de los modos de enlace del molibdato que se puede encontrar en la bibliografía es bastante escasa. Se ha estudiado la adsorción de molibdato sobre la superficie de óxidos amorfos de Fe y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante espectroscopía IR y Raman (Jeziorowski y Knoezinger, 1979; Goldberg et al., 1998; Goldberg, 2009). Sin embargo, debido a la baja resolución de los espectros a bajas longitudes de onda resulta complicado evaluar la estructura de los complejos formados. En un estudio reciente, Arai (2010) analiza mediante XAS la estructura de los complejos de molibdato adsorbidos sobre goetita. De acuerdo con el análisis de EXAFS realizado en dicho estudio, se forman complejos bidentados sobre la superficie del óxido. Esto no implica que no se formen otro tipo de complejos debido a que existe un solapamiento en las distancias que no permite distinguir entre la presencia de complejos monodentados, bidentados binucleares con el molibdato en disposición octaédrica o bidentados binucleares con el molibdato en disposición tetraédrica, por lo que se puede suponer una coexistencia de todos ellos dependiendo del pH y la concentración. Lo que parece claro a raíz de este tipo de estudios es la existencia de complejos de molibdato de esfera interna sobre la superficie de los óxidos minerales.

Otra característica interesante del molibdeno es que, en ciertas condiciones, puede polimerizar. Esta capacidad de polimerización ha sido observada en varios óxidos minerales, en los cuales a medida que disminuye el pH ( $\text{pH} < 6$ ) y aumenta la concentración de Mo ( $> 10^{-4}$  M) es más probable que aparezcan polímeros (Bourikas et al., 2001; Goldberg, 2009; Arai, 2010). Este mecanismo de polimerización no es desconocido, ya que también se produce en el método del azul de molibdeno que se utiliza para analizar fosfato disuelto en medio ácido (Murphy y Riley, 1962).

#### 6.1.4. As(V)

El arsénico es un elemento traza presente en la naturaleza que representa un riesgo para la salud humana cuando se incorpora a alimentos o aguas naturales. El mayor riesgo que plantea el arsénico se produce cuando contamina el suministro de agua potable y la OMS (Organización Mundial de la Salud) recomienda un límite máximo de  $10 \mu\text{g/L}$ . Una ingesta continuada de agua contaminada con niveles elevados de arsénico puede producir arsenicosis y cáncer de vejiga, pulmón, piel o riñón (Mandal y Suzuki, 2002).

El factor antropogénico ejerce un gran impacto en la contaminación por arsénico a través de las actividades mineras, la quema de combustibles fósiles, el uso de pesticidas o herbicidas que contienen arsénico o el uso de arsénico como aditivo en alimentos para animales (Smedley y Kinniburgh, 2002). Sin embargo, la mayoría de los problemas ocasionados por el arsénico se deben a su movilidad en condiciones

naturales. Se han encontrado niveles altos de arsénico en muchos acuíferos de Asia (Bangladesh, India, China), cuya presencia ha generado uno de los problemas más importantes relacionados con la calidad del agua en el mundo. En los años 70 muchos países de Asia empezaron a abastecerse de agua a partir de acuíferos y así conseguir una fuente de agua que fuese microbiológicamente segura (Anawar et al., 2004). Durante años el agua subterránea pareció ser una solución segura para la gran demanda de agua, pero menos de dos décadas más tarde surgía el problema del arsénico. Se estima que sólo en Bangladesh decenas de millones de personas están afectadas por la concentración elevada de arsénico en el agua potable debido a la presencia natural de este elemento en el suelo (Chakraborti et al., 2002).

En el medio ambiente, el arsénico se encuentra fundamentalmente en dos estados de oxidación, As(V) y As(III), y se encuentra en disolución formando oxianiones. El arseniato,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , es el oxianión predominante en ambientes aeróbicos. Las especies presentes a valores de pH cercanos a la neutralidad son el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Los óxidos de hierro presentes en el suelo provocan una fuerte retención del arseniato y debido a esto el arsénico tiene un impacto relativamente limitado en suelos aeróbicos excepto bajo condiciones extremas de pH ( $\text{pH} < 4$  ó  $\text{pH} > 8,5$ ) (Fendorf et al., 2008).

La movilidad del arsénico en suelos está controlada principalmente por los procesos de adsorción-desorción, fundamentalmente sobre óxidos de Fe, aunque también puede formar coprecipitados con aluminio y hierro. La adsorción del arseniato sobre distintos óxidos minerales ha sido ampliamente estudiada (Manning y Goldberg, 1996; Foster et al., 1998; Sherman y Randall, 2003; Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006; Sannino et al., 2009; Caporale et al., 2011). El arseniato se adsorbe fuertemente sobre las superficies de óxidos de hierro y aluminio, especialmente a valores de pH bajos, siendo su afinidad comparable a la que posee el fosfato con el cual comparte similitudes estructurales además de una reactividad similar (Dzombak y Morel, 1990; Hiemstra y van Riemsdijk, 1999). También ha sido estudiada la competencia del anión arseniato con otros aniones como fosfato o carbonato y con cationes presentes habitualmente en suelos como  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  (Hiemstra y van Riemsdijk, 1999; Stachowicz et al., 2008).

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios para clarificar la estructura de los complejos superficiales de arseniato sobre óxidos minerales mediante técnicas espectroscópicas. Usando EXAFS se encontraron evidencias de la predominancia de complejos bidentados binucleares en la superficie de los óxidos de Fe y Al, aunque no se puede descartar la presencia de complejos monodentados (Waychunas et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Ladeira et al., 2001; Sherman y Randall, 2003). Estudios de EXAFS posteriores también muestran que los complejos superficiales de arseniato predominantes en alofano son bidentados binucleares (Arai et al., 2005). Estos complejos bidentados de arsénico dominantes sobre la superficie de los óxidos también fueron detectados mediante estudios de espectroscopía IR (Sun y Doner, 1996).

La reactividad del arseniato en óxidos minerales y suelos también se ha estudiado mediante la aplicación de modelos de complejación superficial (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006; Xu et al., 2006; Gustafsson, 2006). Una de las características de dichos modelos de complejación superficial es que relacionan la información microscópica con los fenómenos de adsorción macroscópicos.

## 6.2. Materiales y métodos

La reactividad de los aniones cromato, seleniato, molibdato y arseniato se analizó mediante experimentos de adsorción realizados en batch para determinar la cantidad de anión adsorbido en las muestras de suelo en función del pH (3 – 10). En botes de polietileno se añadió sobre la suspensión de suelo de 10 g/L la cantidad inicial de anión (tabla 6.1). Se eligieron las concentraciones de manera que se obtuviera un porcentaje de adsorción significativo para llevar a cabo los experimentos.

**Tabla 6.1:** Concentraciones de cada anión añadido a las muestras de suelo.

Anión	Sal	Muestra	Concentración / $\mu\text{M}$
cromato	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Ap1	10
		Bw1	10
seleniato	$\text{Na}_2\text{SeO}_4$	Ap1	80
		Bw1	400
molibdato	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Ap1	160
		Bw1	400
arseniató	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4$	Ap1	160
		Bw1	400

Los experimentos se realizaron a fuerza iónica constante 0,1 M en  $\text{KNO}_3$  y se ajustó el pH de las suspensiones de forma que cualquier variación de pH durante el experimento se corrigió añadiendo pequeñas cantidades de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{KOH}$  0,1 M. Las muestras se agitaron durante 24 h hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, comprobando que tiempos superiores no suponían un aumento significativo de la adsorción de los aniones. Posteriormente se filtraron las suspensiones a través de filtros Millipore de  $0,45 \mu\text{m}$  y se midió la concentración del anión en disolución.

La concentración de cromato en disolución se midió mediante el método de la difenilcarbácida (AENOR, 2002). Este método consiste en la formación de un compuesto de color rojo-violeta resultado de la reacción cuantitativa entre el  $\text{Cr(VI)}$  y la difenilcarbácida que se cuantificó posteriormente mediante un espectrofotómetro JASCO V-530 a una longitud de onda de 540 nm. Tanto el seleniato como el molibdato en disolución se analizaron mediante espectroscopía de plasma acoplado

inductivamente (ICP). El arseniato en disolución se determinó mediante el método de Lenoble et al. (2003), muy similar al método del azul de molibdeno para determinar fosfato en disolución (Murphy y Riley, 1962).

La cantidad de oxianión adsorbida se calculó como la diferencia entre la concentración total añadida a la suspensión y la concentración medida finalmente en disolución. Para comprobar la reproducibilidad se realizaron al menos dos réplicas para cada experimento. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura constante y en atmósfera de  $N_2$  para evitar la posible contaminación por  $CO_2$ .

### 6.2.1. Modelo CD-MUSIC

En el presente capítulo, el modelo de complejación superficial CD-MUSIC fue empleado para el estudio de la adsorción de los distintos aniones en las dos muestras del suelo ferrálico. Este modelo de complejación ya ha sido empleado anteriormente para estudiar la reactividad de fosfato en los óxidos minerales y en las muestras de suelo. Una explicación más detallada del modelo se encuentra en el capítulo 4. A modo de resumen, se describirán a continuación brevemente las principales características del mismo.

Los modelos de complejación superficial permiten hacer una descripción de la interfase sólido-disolución en base a parámetros como el número de posiciones reactivas en la superficie de un óxido, las constantes de interacción con el electrolito, la capacitancia o las constantes de complejación superficial de las especies adsorbidas. Es decir, con un modelo de complejación superficial se pueden relacionar las observaciones a nivel microscópico con los resultados obtenidos a nivel macroscópico. La ventaja de estos modelos frente a las ecuaciones empíricas (por ejemplo, las isotermas de Langmuir o Freundlich) es que se basan en conceptos físicamente más reales, es decir, utilizan información estructural de la superficie de los óxidos minerales e información espectroscópica acerca de la naturaleza de los complejos superficiales formados. El poder incluir en el modelo especies que fueron detectadas espectroscópicamente le confiere una mayor fiabilidad al mismo, así el modelo CD-MUSIC se convierte en una herramienta que permite relacionar la información microscópica con la realidad macroscópica de los experimentos de adsorción. Otra ventaja importante es la posibilidad de hacer predicciones sobre el comportamiento de la superficie reactiva en unas condiciones distintas a las experimentales.

El modelo CD-MUSIC (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996) permite considerar la estructura de los distintos complejos adsorbidos en la superficie, que a su vez está relacionada con la distribución espacial de carga en la interfase. En la interfase sólido-disolución, la carga de los complejos de esfera externa se sitúa normalmente en la parte exterior de la capa de Stern, al igual que en los complejos que forman los iones del electrolito. Por contra, los complejos de esfera interna distribuyen su carga entre la superficie y el primer plano electrostático. Este modelo se puede clasificar como un modelo extendido de Stern (figura 4.2), en el cual la capacitancia de la capa externa de Stern es bastante similar a la capacitancia de la capa interna (Sverjensky,

2005; Hiemstra y van Riemsdijk, 2006). Según Hiemstra y van Riemsdijk (2006), la estructura de la doble capa en este modelo se debe a la alineación de las moléculas de agua que se encuentran cercanas a la superficie formando dos o tres capas (Toney et al., 1995; Catalano et al., 2006).

Al igual que en el capítulo anterior, en donde se estudió la reactividad del fosfato en el suelo ferrálico, para el estudio de la reactividad de los aniones se empleó también la goetita como óxido modelo para simplificar la complejidad inherente de las muestras. Dicha simplificación se consideró aceptable debido a la naturaleza de los óxidos de hierro presentes en el suelo ferrálico y a su abundancia (tabla 2.1). Además, en los estudios de absorción de rayos X se observó que las interacciones producidas por los aniones adsorbidos en goetita eran muy similares a las observadas en el suelo ferrálico (capítulo 3), lo cual refuerza esta hipótesis.

**Tabla 6.2:** Especies superficiales consideradas en el modelo CD-MUSIC para describir la protonación de la goetita. Las capacitancias fueron  $C_1 = 0,93 \text{ F/m}^2$  y  $C_2 = 0,75 \text{ F/m}^2$  (Hiemstra y van Riemsdijk, 2006). Los parámetros  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente. La densidad de posiciones superficiales para los grupos mono y triplemente coordinados fue de  $N_{s,1} = 3,45 \text{ posiciones/nm}^2$  y  $N_{s,3} = 2,7 \text{ posiciones/nm}^2$  en la muestra Ap1 y  $N_{s,1} = 7 \text{ posiciones/nm}^2$  y  $N_{s,3} = 1 \text{ posiciones/nm}^2$  en la muestra Bw1, respectivamente.

Reacciones	$\equiv\text{FeOH}$	$\equiv\text{Fe}_3\text{O}$	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	$\log K$
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$	1	0	0	0	0	0,00
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2}$	1	0	+1	0	0	9,3
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	1	0	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{FeOH}_2^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	1	0	+1	-1	0	-0,96
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$	0	1	0	0	0	0,00
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$	0	1	+1	0	0	9,3
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} \dots \text{K}^+$	0	1	0	+1	0	-1,16
$\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2} \dots \text{NO}_3^-$	0	1	+1	-1	0	-0,96

La mayor parte de los parámetros que permiten describir las propiedades de adsorción de la goetita (constantes de protonación, constantes de complejación con el electrolito, capacidades, etc.) y que fueron utilizados también para describir el comportamiento del suelo ferrálico, se mantuvieron fijos. Sin embargo, tal como se indicó en el capítulo anterior, existen dos parámetros que fue necesario modificar: el área superficial reactiva y la densidad de posiciones de adsorción.

El área superficial reactiva para cada muestra de suelo se dedujo a partir de las extracciones con bicarbonato y del estudio de reactividad del fosfato presentado en el capítulo anterior, obteniéndose un valor de  $37,75 \text{ m}^2/\text{g}$  óxido para la muestra Ap1 y  $78 \text{ m}^2/\text{g}$  óxido para la Bw1. Se emplearon las mismas densidades de



posiciones que en el estudio del fosfato, es decir, en la muestra Ap1 se emplearon las densidades de posiciones para una goetita ideal ( $N_{s,1} = 3,45$  posiciones/nm<sup>2</sup> y  $N_{s,3} = 2,7$  posiciones/nm<sup>2</sup>) y en la muestra Bw1 fue necesario modificar estos parámetros para reproducir el comportamiento experimental del fosfato, aumentando la densidad de grupos totales hasta 8 posiciones/nm<sup>2</sup> ( $N_{s,1} = 7$  posiciones/nm<sup>2</sup> y  $N_{s,3} = 1$  posiciones/nm<sup>2</sup>). Además, fue necesario incluir en el modelo un aporte de carga negativa para simular el comportamiento de la materia orgánica presente en el horizonte más superficial, Ap1 ( $N_{FeNOM} = 1,18$  posiciones/nm<sup>2</sup>).

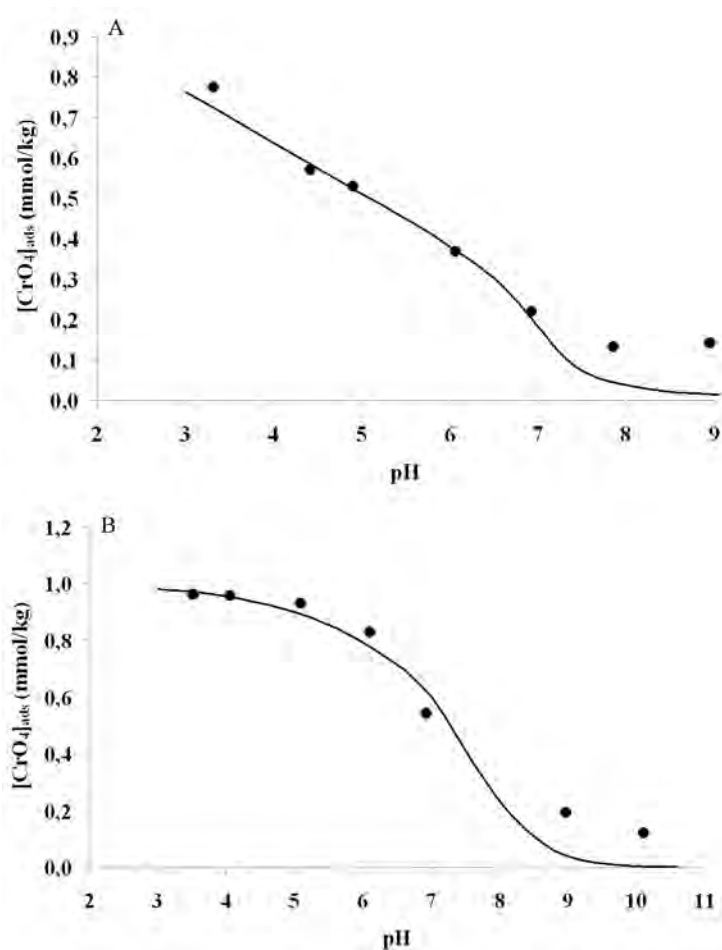
Por tanto, para el estudio de la adsorción de los aniones cromato, seleniato, molibdato y arseniato sobre las muestras de suelo ferrálico se consideraron las mismas simplificaciones que se realizaron en el modelo CD-MUSIC para el estudio de la adsorción de fosfato (tabla 6.2). La información microscópica existente en la bibliografía para los complejos formados por los distintos aniones sobre distintas superficies minerales se utilizará como punto de partida para simular con el modelo CD-MUSIC las observaciones macroscópicas, mientras que como referencia para los parámetros correspondientes a la protonación e interacción con el electrolito de los grupos superficiales se empleará la goetita.

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. Adsorción de Cr(VI)

Se observó que el efecto del pH en la adsorción de cromato sobre el suelo ferrálico (figura 6.1) es análogo al que se produce en óxidos de hierro (Mesuere y Fish, 1992). Este hecho, junto con las características físico-químicas del suelo (tabla 2.1), sugiere que la principal fracción reactiva del ferralsol para el cromato son dichos óxidos de hierro, los cuales se encuentran presentes en alta proporción en este tipo de suelos. En el horizonte superior se observa una disminución continuada de la adsorción entre pH 3 y 8 ( $\sim 80\%$  adsorción a pH 3), lo cual podría explicarse en función de las repulsiones electrostáticas producidas por el aumento de carga negativa en la superficie mineral y de la mayor carga negativa que va adquiriendo el anión a medida que aumenta el pH. En el horizonte Bw1 se observa que la adsorción se mantiene constante a un valor máximo de  $\sim 1$  mmol/kg entre pH 3 y 5 ( $\sim 96\%$  adsorción), y a partir de pH 5 comienza a disminuir hasta pH 9. En ambos horizontes la adsorción es mínima a partir de pH 8. Al comparar los resultados obtenidos para los dos horizontes se observa que existe una mayor capacidad de adsorción de cromato en el horizonte Bw1, debido probablemente a su mayor contenido en óxidos de hierro y a la distinta naturaleza de dichos óxidos en ambos horizontes, además de a su menor proporción de materia orgánica.

Los datos experimentales obtenidos fueron analizados con el modelo CD-MUSIC (figura 6.1). Como punto de partida se tomaron los estudios espectroscópicos llevados a cabo sobre óxidos de hierro (goetita) por Fendorf et al. (1997) y en una prime-



**Figura 6.1:** Adsorción de cromato en función del pH. (A) Horizonte Ap1; (B) Horizonte Bw1. Las líneas corresponden al ajuste del modelo CD-MUSIC.

ra aproximación se intentó reproducir el comportamiento experimental planteando la existencia de complejos bidentados de esfera interna, tanto protonados como no protonados. En el horizonte Ap1 se consiguió un ajuste aceptable ( $R^2 = 0,845$ , Apéndice H figura H.1) si se considera únicamente la existencia de un complejo bidentado protonado (BH), con una buena reproducción de la reactividad del cromato en todo el intervalo de pH, aunque subestima la adsorción a  $\text{pH} > 7$ . Para intentar mejorar este ajuste se introdujo en el modelo un complejo monodentado de esfera externa ( $M_{\text{ext}}$ ), ya que es posible que intervenga en el proceso de adsorción sobre los óxidos de hierro (Hayes et al., 1988). De esta forma, se produce una mejora en el ajuste ( $R^2 = 0,923$ , figura 6.1A) y la reproducción es buena en prácticamente todo el intervalo de pH, lo cual es indicativo de que para valores de pH por encima de 7 tiene relevancia la presencia de estos complejos de esfera externa.

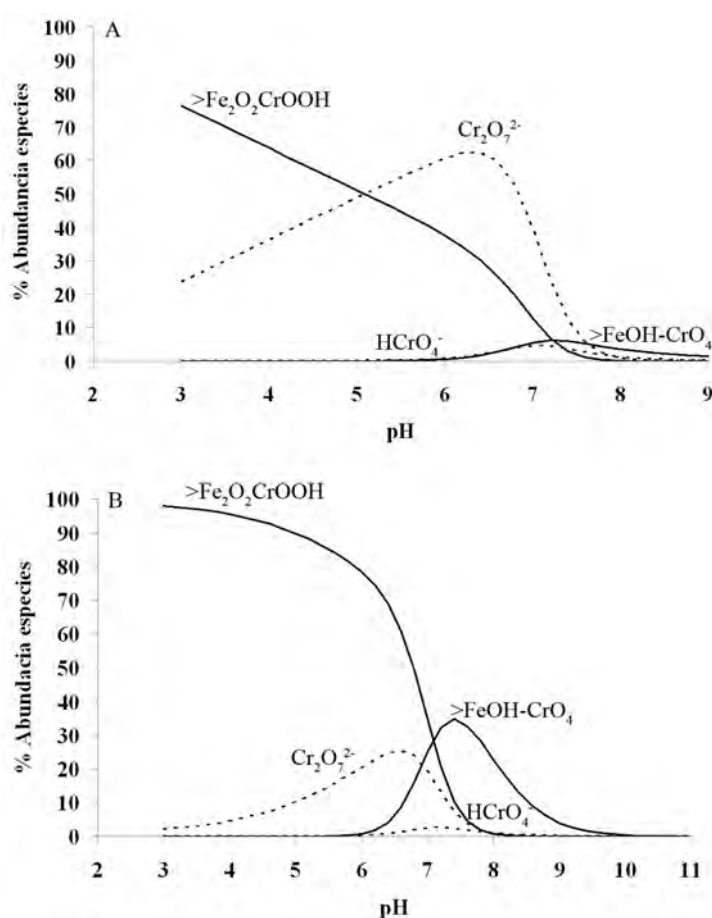
Para el horizonte Bw1 se consideró también en primer lugar que el cromato se adsorbe sobre la superficie mineral mediante la formación de complejos bidentados de esfera interna (Fendorf et al., 1997). Al igual que ocurría con el horizonte Ap1, se obtuvo un buen ajuste ( $R^2 = 0,934$ , Apéndice H figura H.1) cuando se consideró la formación de un complejo bidentado protonado de cromato sobre la superficie mineral. Posteriormente, se comprobó la influencia de los complejos de esfera externa en la adsorción de cromato debido a las evidencias encontradas por Hayes et al. (1988). Para ello, se consideró en el modelo la presencia de un complejo monodentado de esfera externa, además del mencionado complejo bidentado protonado. Al hacer esto, se consiguió una ligera mejora en el ajuste ( $R^2 = 0,942$ , figura 6.1B), confirmando de nuevo que la complejación de esfera externa es significativa en el proceso de adsorción de cromato sobre el suelo ferrálico.

Los parámetros necesarios para describir la adsorción de cromato en las muestras de suelo se encuentran en la tabla 6.3. Se puede observar una diferencia entre las constantes de complejación de ambas muestras, indicando la distinta afinidad del anión por la superficie mineral, seguramente debido a la distinta naturaleza de los óxidos de hierro presentes en ambos horizontes y a una mayor presencia de materia orgánica y arcillas minerales en el horizonte superficial.

**Tabla 6.3:** Parámetros necesarios para describir la adsorción de cromato mediante el modelo CD-MUSIC.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Horizonte Ap1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CrOOH}$ (BH)	0,50	0,50	0	25,53 $\pm$ 0,11
$\equiv\text{FeOH} - \text{CrO}_4$ ( $M_{\text{ext}}$ )	1	-2	0	14,57 $\pm$ 0,21
$R^2 = 0,923$				
<i>Horizonte Bw1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CrOOH}$ (BH)	0,50	0,50	0	26,51 $\pm$ 0,21
$\equiv\text{FeOH} - \text{CrO}_4$ ( $M_{\text{ext}}$ )	1	-2	0	11,28 $\pm$ 0,57
$R^2 = 0,942$				

Atendiendo a las constantes obtenidas y tal como se observa en la figura 6.2, los complejos de esfera externa de cromato son significativos a valores de  $\text{pH} > 6$  en ambos horizontes, si bien en la muestra Ap1 existe una menor proporción de los mismos si se compara con la muestra Bw1. Esto pone de manifiesto los dos posibles modos de coordinación existentes para los complejos superficiales de cromato. Por un lado, parece claro que existe una complejación de esfera interna que se manifiesta mediante los complejos bidentados, lo cual está de acuerdo con la información



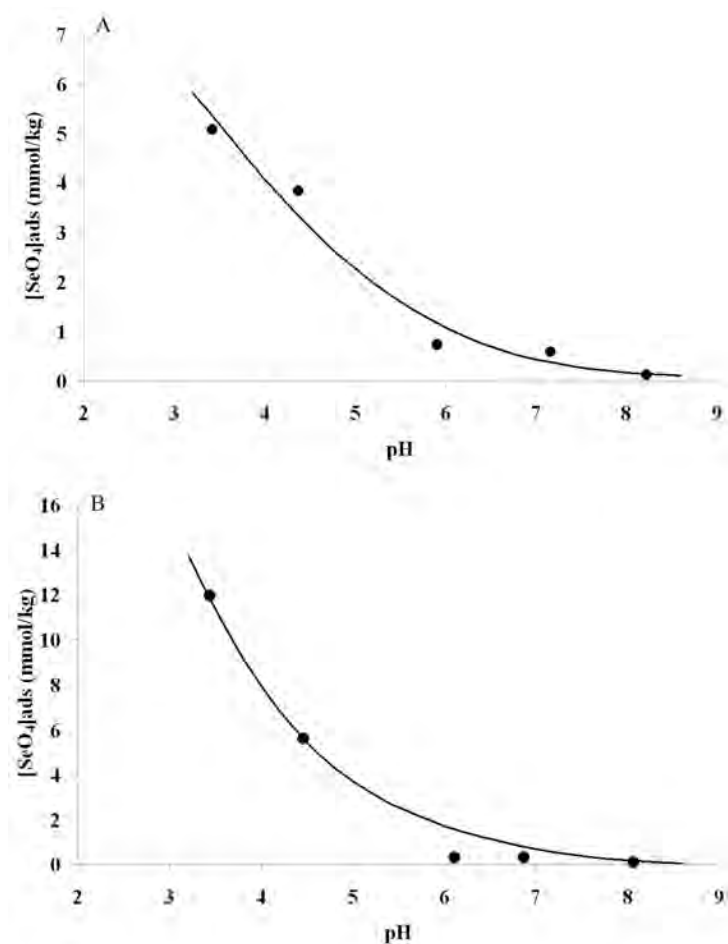
**Figura 6.2:** Especiación de cromato en la interfase sólido-disolución. (A) Horizonte Ap1,  $[CrO_4]_{total} = 10 \mu M$ ; (B) Horizonte Bw1,  $[CrO_4]_{total} = 10 \mu M$ .

espectroscópica existente (Fendorf et al., 1997), mientras que, por otro lado, la complejación de esfera externa parece ser relevante a valores de pH elevados (Hayes et al., 1988; Mesuere y Fish, 1992).

### 6.3.2. Adsorción de Se(VI)

Los resultados de los experimentos de reactividad del seleniato en función del pH en las muestras de suelo se presentan en la figura 6.3. La tendencia en los dos horizontes del suelo es similar, con una disminución de la adsorción a medida que aumenta el pH hasta que no existe adsorción o es muy escasa a  $pH > 6$ . En ninguna de las dos muestras se alcanza el 100 % de adsorción con las concentraciones de seleniato empleadas (60 % de adsorción a pH 3 en el horizonte Ap1 y 30 % de

adsorción a pH 3 en el horizonte Bw1). Un comportamiento análogo se observó para los óxidos de hierro (Hayes et al., 1988; Fukushi y Sverjensky, 2007).



**Figura 6.3:** Adsorción de seleniato en función del pH. (A) Horizonte Ap1; (B) Horizonte Bw1. Las líneas corresponden al ajuste del modelo CD-MUSIC.

Como punto de partida para describir la adsorción con el modelo CD-MUSIC, se tuvo en cuenta la existencia de complejos de esfera interna y esfera externa debido a las dificultades para diferenciar los modos de coordinación del seleniato (Hayes et al., 1987; Manceau y Charlet, 1994). Inicialmente se consideraron complejos monodentados, al existir estudios que postulan que son los mayoritarios en los procesos de adsorción de seleniato sobre óxidos de hierro (Rietra et al., 2001; Peak y Sparks, 2002).

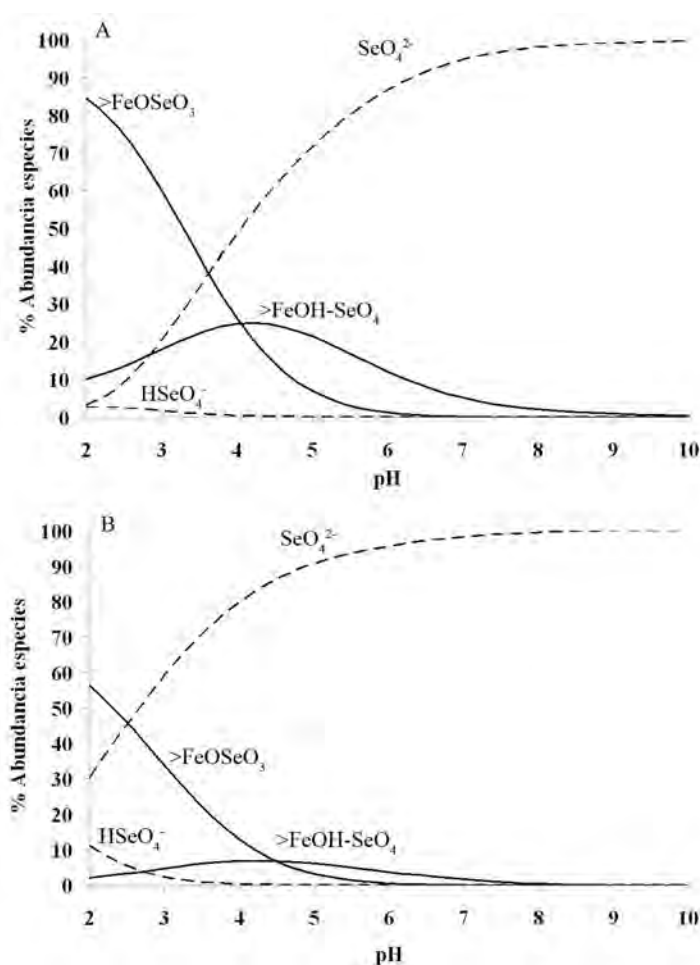
Para evaluar la relevancia de los complejos de esfera externa en el horizonte Ap1, se realizó un ajuste únicamente con este tipo de complejos, comprobándose que con un complejo monodentado de esfera externa ( $M_{\text{ext}}$ ) se reproducía de forma aceptable la adsorción de seleniato, aunque se subestimaba la adsorción a valores

de pH altos ( $R^2 = 0,951$ , Apéndice H figura H.2). Sin embargo, este resultado pone de manifiesto la relevancia de este tipo de complejos en la adsorción de seleniato en el horizonte Ap1. Posteriormente, se consiguió un buen ajuste de los datos experimentales en todo el intervalo de pH al introducir en el modelo los complejos monodentados de esfera interna (M) además de los complejos monodentados de esfera externa ( $M_{\text{ext}}$ ) ( $R^2 = 0,972$ , figura 6.3A). Los complejos bidentados, tanto de esfera interna como de esfera externa, fueron inicialmente descartados del ajuste de acuerdo con la información existente en la bibliografía (Rietra et al., 2001).

**Tabla 6.4:** Parámetros necesarios para describir la adsorción de seleniato mediante el modelo CD-MUSIC.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Horizonte Ap1</i>				
$\equiv\text{FeOSeO}_3$ (M)	0,36	-1,36	0	$10,06 \pm 0,23$
$\equiv\text{FeOH} - \text{SeO}_4$ ( $M_{\text{ext}}$ )	1	-2	0	$13,47 \pm 0,16$
$R^2 = 0,972$				
<i>Horizonte Bw1</i>				
$\equiv\text{FeOSeO}_3$ (M)	0,36	-1,36	0	$7,19 \pm 0,19$
$\equiv\text{FeOH} - \text{SeO}_4$ ( $M_{\text{ext}}$ )	1	-2	0	$9,33 \pm 0,27$
$R^2 = 0,984$				

Para el horizonte Bw1 se consiguió reproducir aceptablemente el comportamiento experimental utilizando en el modelo los complejos monodentados de esfera interna y esfera externa ( $R^2 = 0,983$ , figura 6.3B), al igual que sucedía en el horizonte superior Ap1. Las constantes de complejación obtenidas para este horizonte Bw1 fueron menores que en el horizonte Ap1 (tabla 6.4), lo que implica una menor afinidad del seleniato por las posiciones superficiales en este horizonte. Tal como se indicó en el caso del cromato, esta menor afinidad es debida a que las especies de hierro presentes en este horizonte son de diferente naturaleza. Por otra parte, la presencia de arcillas minerales y materia orgánica en el horizonte superficial conllevan un aporte de carga negativa que puede conducir a una menor adsorción. En el horizonte Bw1 la complejación de esfera externa no parece tan importante como en el horizonte Ap1, puesto que se obtiene un buen ajuste únicamente con complejos monodentados de esfera interna ( $R^2 = 0,981$ , Apéndice H figura H.2). Esto puede ser debido a la mayor proporción de hematita en este horizonte (tabla 3.1), ya que los complejos superficiales mayoritarios en este óxido de hierro son los monodentados de esfera interna (Peak y Sparks, 2002). En cualquier caso, no es posible descartar la existencia de complejos de esfera externa en este horizonte,



**Figura 6.4:** Especiación de seleniato en la interfase sólido-disolución. (A) Horizonte Ap1,  $[\text{SeO}_4]_{\text{total}} = 80 \mu\text{M}$ ; (B) Horizonte Bw1,  $[\text{SeO}_4]_{\text{total}} = 400 \mu\text{M}$ .

ya que pueden pasar desapercibidos en el modelo a causa de la complejación de esfera interna a valores de pH bajos (figura 6.4B).

En la figura 6.4 se muestra la abundancia de las distintas especies superficiales y en disolución en función del pH según la predicción del modelo CD-MUSIC a partir de los parámetros de complejación de la tabla 6.4. Se puede observar que el complejo de esfera interna es el mayoritario entre pH 2 y 4, mientras que a partir de pH 4,5 el complejo de esfera externa es el más abundante. Esto concuerda con resultados previos encontrados para distintos óxidos de hierro que pueden estar presentes en este tipo de suelos. Dichos resultados sugieren la formación de un complejo monodentado de esfera interna mayoritario cuya proporción disminuye a medida que aumenta el pH (Peak y Sparks, 2002) y un complejo monodentado de esfera externa a  $\text{pH} > 6$  (Wijnja y Schulthess, 2000).

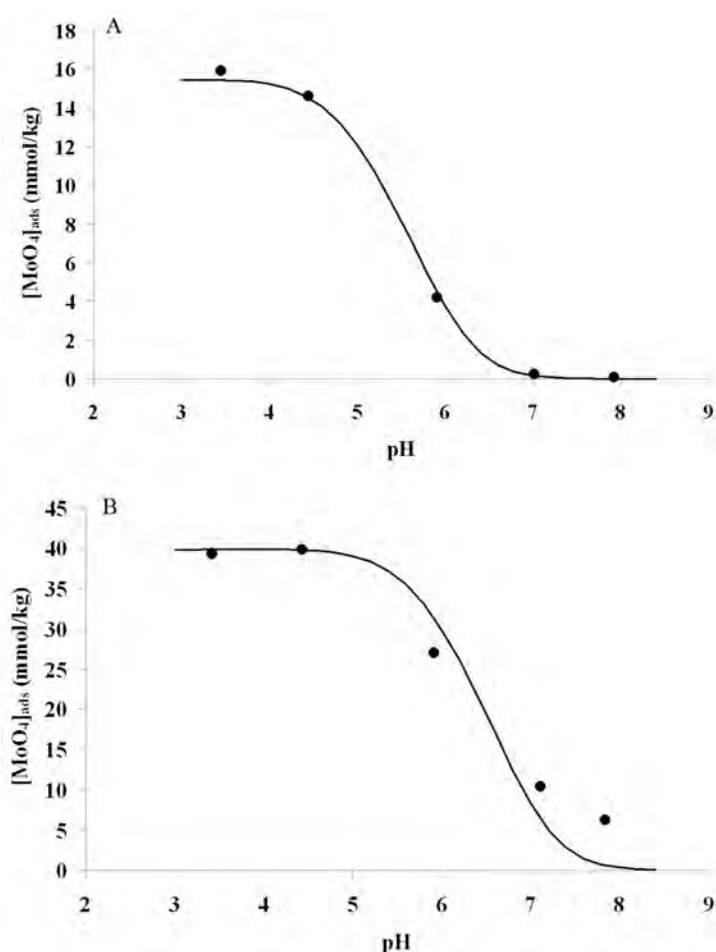
### 6.3.3. Adsorción de Mo(VI)

La adsorción de molibdato sobre los dos horizontes del suelo ferrálico en función del pH se presenta en la figura 6.5. Se observa en ambos horizontes que se produce un cambio brusco en la adsorción a  $\text{pH} \simeq 4,5$  en el horizonte Ap1 y a  $\text{pH} \simeq 5,5$  en el horizonte Bw1, con unos ejes de pH abruptos que muestran una adsorción de prácticamente el 100 % a  $\text{pH} < 5$  y 10 % a  $\text{pH} > 7$ . Este comportamiento es debido a que existe una carga neta positiva sobre los óxidos de hierro responsables de la adsorción a valores de pH bajos, lo que favorece electrostáticamente la adsorción de aniones. Por otra parte, de acuerdo con Hingston et al. (1971) se produce mayor adsorción de aniones de ácidos débiles a valores de pH cercanos a sus constantes de disociación. Los dos valores de  $\text{pK}_a$  para el  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  son  $\text{pK}_{a1} = 4,00$  y  $\text{pK}_{a2} = 4,24$  (Lindsay, 1979), que se encuentran en la región de pH en la que ocurre la mayor adsorción de molibdato en las muestras de suelo. Este comportamiento es similar al encontrado en óxidos de hierro (Gustafsson, 2003; Xu et al., 2006).

Para estudiar la reactividad de molibdato en el ferralsol con el modelo CD-MUSIC se consideró en primer lugar la formación de complejos bidentados de esfera interna. Estos complejos bidentados fueron identificados por Arai (2010) sobre la superficie de la goetita mediante EXAFS y parecen encontrarse en las muestras del suelo ferrálico a la vista de los resultados de absorción de rayos X (ver capítulo 3, sección 3.3.3). Dada la dificultad para diferenciar si dichos complejos se encuentran o no protonados mediante absorción de rayos X, se consideraron en el modelo tanto los complejos bidentados protonados (BH) como los no protonados (B), ambos de esfera interna. Con dichos complejos se obtuvo una reproducción aceptable de los resultados experimentales, tanto en la muestra Ap1 ( $R^2 = 0,998$ , figura 6.5A) como en la Bw1 ( $R^2 = 0,933$ , figura 6.5B). Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla 6.5. Las constantes de complejación de ambos complejos superficiales presentan pequeñas diferencias entre los dos horizontes. Mientras que la constante del complejo bidentado es similar en ambos horizontes, la constante del complejo bidentado protonado es ligeramente mayor en el horizonte superficial. Este último resultado es análogo a los encontrados para cromato y seleniato, en los que se obtuvieron constantes de complejación mayores para el horizonte superficial.

Xu et al. (2006), basándose en un estudio previo realizado por Gustafsson (2003) con ferrihidrita, proponen la existencia de complejos monodentados protonados (MH) y no protonados (M) en la superficie de la goetita. Teniendo en cuenta estos estudios se comprobó la influencia de los complejos monodentados en la adsorción de molibdato sobre las muestras de suelo ferrálico. Se hicieron pruebas para intentar reproducir los datos experimentales con el modelo CD-MUSIC introduciendo este tipo de complejos y empleando los parámetros obtenidos por dichos autores. Con los complejos monodentado y monodentado protonado se obtuvo una reproducción aceptable de los datos experimentales, tanto en el horizonte Ap1 ( $R^2 = 0,995$ , Apéndice H figura H.3) como en el Bw1 ( $R^2 = 0,996$ , Apéndice H figura H.3), aunque fue necesario optimizar las constantes de complejación al





**Figura 6.5:** Adsorción de molibdato en función del pH. (A) Horizonte Ap1; (B) Horizonte Bw1. Las líneas corresponden al ajuste del modelo CD-MUSIC.

existir una afinidad diferente a la encontrada en los estudios sobre óxidos de hierro (Gustafsson, 2003; Xu et al., 2006).

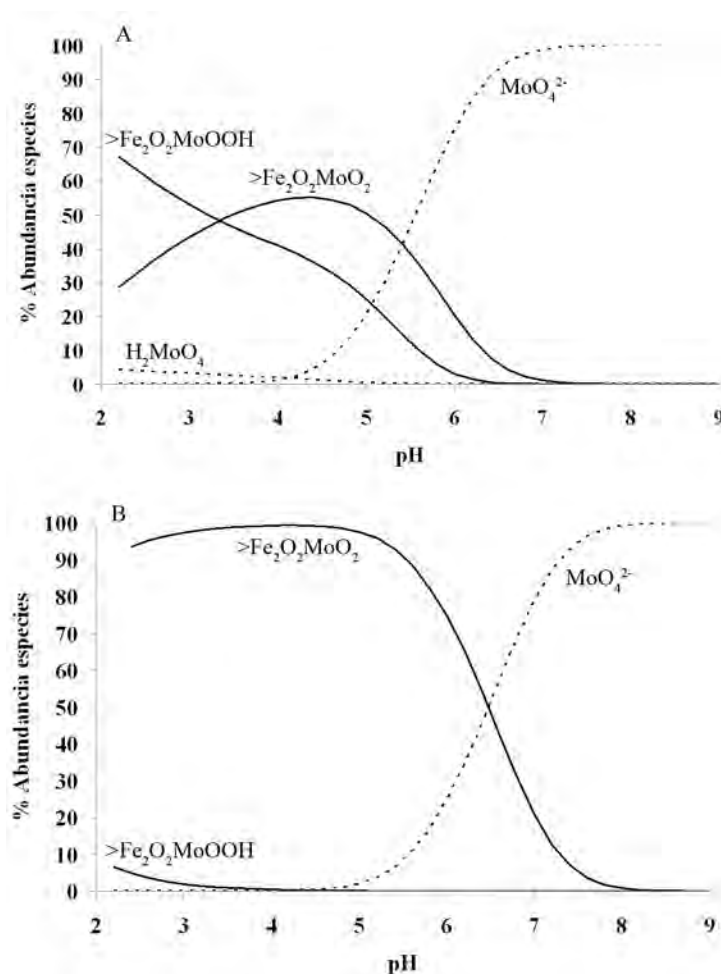
A pesar de las discrepancias entre los datos espectroscópicos que sugieren, por un lado, la existencia de complejos bidentados de molibdato sobre la superficie mineral y, por otro, de complejos monodentados para describir la reactividad de molibdato sobre óxidos de hierro (Gustafsson, 2003; Xu et al., 2006), hay que señalar que es complicado distinguir entre ambos tipos de complejos superficiales mediante EXAFS cuando estos existen simultáneamente. Esto es así debido a que la distancia a la que aparecen los complejos monodentados suele ser en torno a 3,5–3,6 Å, distancia que coincide con la de los complejos bidentados en los que el molibdeno en forma octaédrica comparte vértices con los octaedros de hierro (Kashiwabara et al., 2011). Además, al ser tan grande la distancia Mo-Fe en los complejos monodentados se pueden producir diversas interferencias que minimizan

**Tabla 6.5:** Parámetros necesarios para describir la adsorción de molibdato mediante el modelo CD-MUSIC.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Horizonte Ap1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{MoO}_2$ (B)	0,46	-0,46	0	17,43 $\pm$ 0,12
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{MoOOH}$ (BH)	0,63	0,63	0	22,18 $\pm$ 0,18
$R^2 = 0,998$				
<i>Horizonte Bw1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{MoO}_2$ (B)	0,46	-0,46	0	17,58 $\pm$ 0,34
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{MoOOH}$ (BH)	0,63	0,63	0	20,73 $\pm$ 0,46
$R^2 = 0,933$				

la señal de dichos complejos en el espectro EXAFS, lo cual sumado a la predominancia de la señal de los complejos bidentados, provoca que sean indetectables los complejos monodentados mediante esta técnica. Por otra parte, para elementos como el arsénico o el cromo, análogos en comportamiento al molibdeno, se observó que la presencia de complejos monodentados se ve favorecida a concentraciones iniciales bajas del adsorbato. Por todo lo anterior, no es posible descartar la presencia de complejos monodentados de molibdeno en la superficie. Sin embargo, se puede concluir a partir del estudio de reactividad realizado, que la coordinación de molibdeno con los grupos reactivos de la superficie mineral presente en el suelo ferrálico es a través de la formación de complejos bidentados de esfera interna. Estos complejos bidentados parecen formarse en la superficie mineral del suelo ferrálico de acuerdo con el estudio de absorción de rayos X realizado anteriormente (capítulo 3) y ahora se comprobó mediante la aplicación del modelo CD-MUSIC que reproducían de manera satisfactoria la reactividad de molibdato en las muestras de suelo.

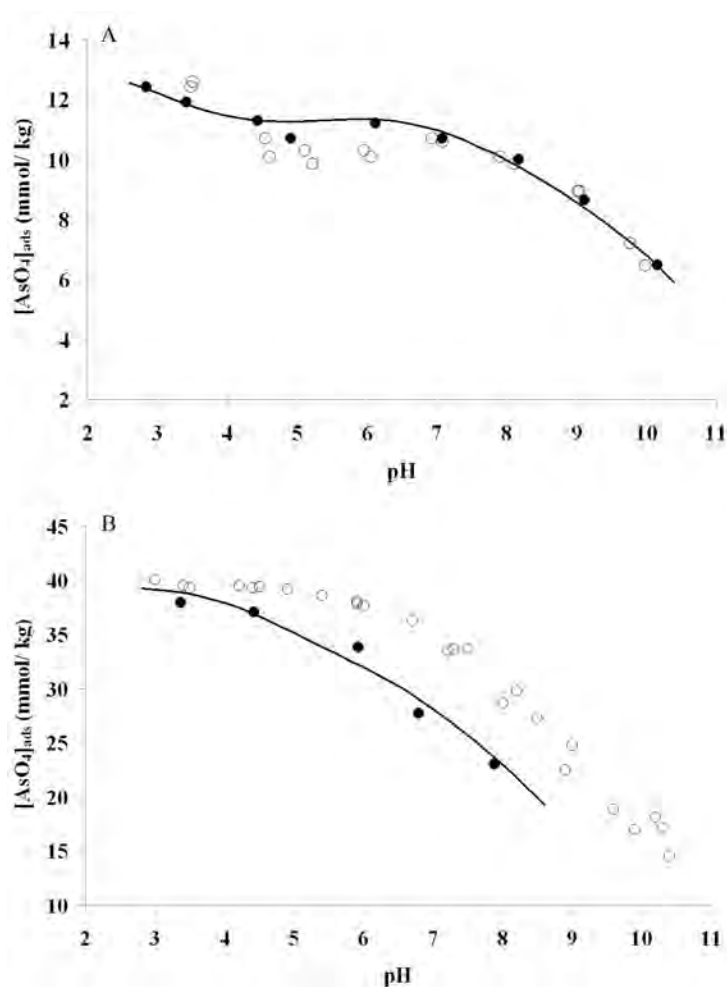
En la figura 6.6 se muestra la especiación del Mo(VI) en las muestras de suelo, determinada mediante el conjunto de parámetros de la tabla 6.5. Los cálculos mostraron que en la muestra Ap1 las principales especies superficiales son los complejos bidentados no protonados a  $\text{pH} > 3,5$ , mientras que a valores inferiores de  $\text{pH}$  predominan los complejos bidentados protonados. En la muestra Bw1 la influencia de los complejos bidentados es mucho mayor que en la muestra Ap1, predominando estos en todo el intervalo de  $\text{pH}$ . A  $\text{pH} > 3,5$  se encuentran también presentes los complejos bidentados protonados, aunque su contribución es pequeña.



**Figura 6.6:** Especiación de molibdato en la interfase sólido-disolución. (A) Horizonte Ap1,  $[\text{MoO}_4]_{\text{total}} = 160 \mu\text{M}$ ; (B) Horizonte Bw1,  $[\text{MoO}_4]_{\text{total}} = 400 \mu\text{M}$ .

#### 6.3.4. Adsorción de As(V)

Los resultados de los experimentos de adsorción de arseniato en las muestras de suelo se presentan en la figura 6.7. La muestra Ap1 presenta una reactividad prácticamente igual a la observada para el fosfato: existe una ligera disminución de la adsorción entre pH 3 y 5, se mantiene prácticamente constante en el intervalo entre pH 5 y 8 y disminuye posteriormente hasta pH 10. A la vista de este resultado podría decirse que prácticamente no existe efecto del pH en el intervalo entre pH 3 y 8, con un 80 % de adsorción a  $\text{pH} \simeq 3$  ( $\sim 12 \text{ mmol/kg}$ ). El comportamiento del horizonte Ap1 difiere del observado en óxidos minerales, en los cuales se produce una disminución continuada a medida que aumenta el valor del pH de trabajo (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006).



**Figura 6.7:** Adsorción de arseniato en función del pH. (A) Horizonte Ap1; (B) Horizonte Bw1. Los símbolos llenos corresponden al arseniato y los símbolos vacíos al fosfato adsorbido (capítulo 5). Las líneas corresponden al ajuste del modelo CD-MUSIC.

Para la muestra Bw1, al igual que ocurría con el fosfato, la adsorción de arseniato disminuye al aumentar el pH de trabajo, con un 95 % de adsorción a  $\text{pH} \simeq 3$  ( $\sim 38$  mmol/kg).

La adsorción del arseniato en este horizonte es inferior a la encontrada para el fosfato (figura 6.7B). Mientras que el resultado encontrado para el horizonte Ap1 es el comportamiento habitual observado en suelos y en distintos componentes de los mismos (Violante y Pigna, 2002; Antelo et al., 2005), el correspondiente al Bw1 puede considerarse anómalo. Una posible explicación de las diferencias encontradas al comparar la adsorción de fosfato y arseniato puede ser que la superficie mineral responsable de la reactividad es diferente en ambos horizontes. La reactividad del

horizonte Ap1 se supone debida a la presencia de goetita, mientras que en el horizonte Bw1 se considera que la contribución de la hematita se hace significativa. Por otro lado, este efecto del pH sobre la adsorción es el resultado de los cambios en la carga superficial de los óxidos minerales presentes en el suelo ferrálico, que son los principales responsables del proceso de adsorción. A valores de pH bajos la superficie tiene una carga neta positiva que atrae a los aniones arseniato. A medida que aumenta el valor de pH, la superficie mineral va adquiriendo carga negativa a la vez que aumenta la presencia de formas aniónicas desprotonadas en disolución, de manera que aumentan las fuerzas repulsivas entre ambos y se produce una disminución en la adsorción. Estas fuerzas repulsivas son dominantes a valores de pH por encima del PZC, a los cuales la superficie de los óxidos minerales presenta una carga neta negativa. Este efecto del pH observado en el horizonte Bw1 con respecto a la adsorción de arseniato es muy similar al observado en óxidos minerales (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006).

En un primer ajuste se intentó reproducir mediante el modelo CD-MUSIC los datos experimentales empleando los complejos bidentado de esfera interna (B) y monodentado protonado de esfera interna (MH), que ya habían sido empleados para describir la reactividad de fosfato en las muestras de suelo ferrálico (capítulo 5). Además, estos complejos fueron también propuestos por Stachowicz et al. (2006) para la adsorción de As(V) sobre goetita. Para el horizonte Ap1 se obtiene un ajuste aceptable, aunque a valores de pH bajos el modelo subestima la adsorción y a valores de pH intermedio la sobrestima ( $R^2 = 0,901$ , Apéndice H figura H.4). Del mismo modo, con dichos complejos, en el horizonte Bw1 se obtiene una interpretación aceptable de la reactividad en todo el intervalo de pH ( $R^2 = 0,929$ , Apéndice H figura H.4).

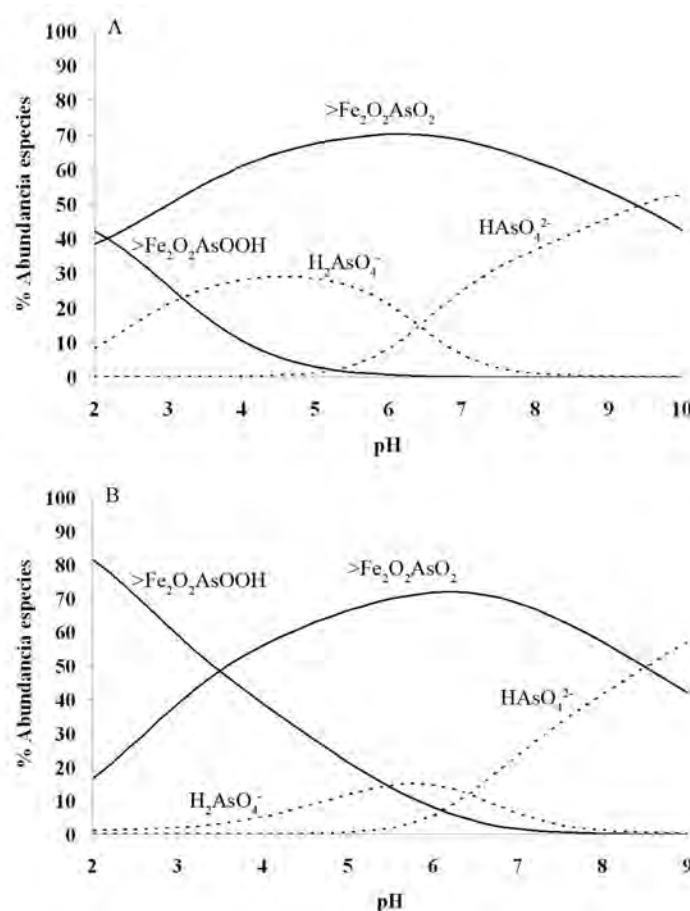
**Tabla 6.6:** Parámetros necesarios para describir la adsorción de arseniato mediante el modelo CD-MUSIC.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  y  $\Delta z_2$  representan la carga en los planos 0, 1 y 2, respectivamente.

Especies	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<i>Horizonte Ap1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ (B)	0,47	-1,47	0	$29,42 \pm 0,08$
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsOOH}$ (BH)	0,58	-0,58	0	$31,77 \pm 0,13$
$R^2 = 0,981$				
<i>Horizonte Bw1</i>				
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ (B)	0,47	-1,47	0	$26,41 \pm 0,17$
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsOOH}$ (BH)	0,58	-0,58	0	$30,89 \pm 0,25$
$R^2 = 0,965$				

Stachowicz et al. (2006) también propusieron la existencia de otro conjunto de complejos superficiales de arseniato en la goetita: bidentado, bidentado protonado y monodentado protonado. Se hicieron pruebas con el modelo CD-MUSIC para verificar la posible formación de estos complejos en el proceso de adsorción sobre el suelo ferrálico. Se comprobó que con la combinación de complejos bidentado (B) y bidentado protonado (BH) (tabla 6.6) se conseguía un ajuste satisfactorio de los resultados experimentales en la muestra Ap1 ( $R^2 = 0,981$ , figura 6.7A) y también en la muestra Bw1 ( $R^2 = 0,965$ , figura 6.7B) en todo el intervalo de pH. La formación de complejos bidentados de arseniato es mayoritaria en óxidos de hierro (Fendorf et al., 1997; Sherman y Randall, 2003) y también fueron detectados previamente mediante EXAFS (capítulo 3). Los complejos bidentados protonado y no protonado también fueron utilizados para describir la adsorción de fosfato en goetita y ferrihidrita (Rahnemaie et al., 2007; Antelo et al., 2010). Las constantes de complejación superficial obtenidas en el ajuste de los datos para el horizonte Ap1 (tabla 6.6) son muy similares a las empleadas en el estudio de Stachowicz et al. (2006) sobre goetita ( $\log K_B = 29,29$  y  $\log K_{BH} = 32,69$ ), lo que parece indicar que este óxido constituye la fracción reactiva mayoritaria en este horizonte. Sin embargo, las diferencias encontradas entre las constantes para el horizonte Bw1 y las constantes obtenidas por Stachowicz et al. (2006) son significativas. Este hecho pone de manifiesto que en este horizonte más profundo tiene una mayor importancia la presencia de otro tipo de óxidos de hierro, posiblemente más parecidos a la hematita que a la goetita.

En el trabajo de Stachowicz et al. (2006), además de los complejos bidentados protonado y no protonado, se propuso la existencia de un complejo monodentado protonado. La introducción de este complejo monodentado protonado en el modelo no supuso ninguna mejora significativa en el ajuste por lo que se descartó su contribución en la adsorción de arseniato sobre el suelo ferrálico. En cualquier caso, como ya se discutió anteriormente para la adsorción de fosfato sobre óxidos minerales (capítulo 4) es complicado distinguir entre el complejo bidentado protonado y el monodentado protonado a valores de pH intermedios o bajos. Además, existe mucha incertidumbre a la hora de distinguirlos basándose únicamente en las distancias observadas mediante EXAFS.

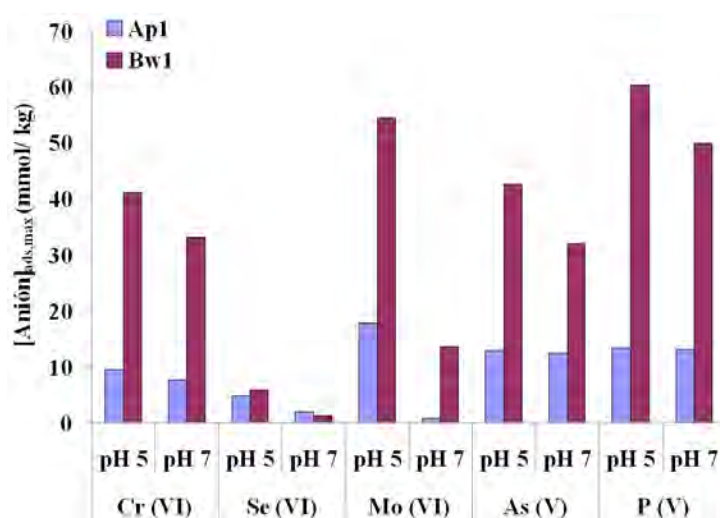
Con los parámetros de la tabla 6.6 se determinó la especiación de As(V) en los dos horizontes del suelo ferrálico (figura 6.8). En la muestra Ap1, los complejos bidentados no protonados son las especies más abundantes en todo el intervalo de pH (pH 3–10) y la presencia de los complejos bidentados protonados se hace significativa a valores de pH bajos (pH < 5). En la muestra Bw1, los complejos bidentados protonados son mayoritarios a pH < 3,5 y predominan los complejos bidentados no protonados a valores de pH mayores.



**Figura 6.8:** Especiación de arseniato en la interfase sólido-disolución. (A) Horizonte Ap1,  $[\text{AsO}_4]_{\text{total}} = 160 \mu\text{M}$ ; (B) Horizonte Bw1,  $[\text{AsO}_4]_{\text{total}} = 400 \mu\text{M}$ .

## 6.4. Comparación de la reactividad de los distintos aniones estudiados en el suelo ferrálico

Cada uno de los aniones estudiados en este trabajo presenta una reactividad característica y distinta en los horizontes del suelo (Ap1 o Bw1). A modo de comparación se presentan el máximo de adsorción de todos los aniones estudiados en ambos horizontes (figura 6.9). Los resultados fueron obtenidos simulando con el modelo CD-MUSIC la adsorción de cada anión usando los parámetros obtenidos en el presente trabajo a pH 5 y 7 con una concentración inicial del anión de 80 mmol/kg y a fuerza iónica 0,1 M en KNO<sub>3</sub>.



**Figura 6.9:** Capacidad de adsorción máxima de los aniones obtenida con el modelo CD-MUSIC para una concentración inicial de 80 mmol/kg.

Como se puede observar (figura 6.9), los aniones que presentan una mayor movilidad son el seleniato y el cromato, ya que son los que se adsorben en menor cantidad, mientras que el molibdato, fosfato y arseniato quedan retenidos en mayor proporción.

La serie de afinidad para el horizonte Ap1 a pH 5 ordenada de mayor a menor adsorción es molibdato > fosfato  $\simeq$  arseniato > cromato > seleniato, mientras que para el horizonte Bw1 a pH 5 la serie de afinidad ordenada de mayor a menor adsorción sería fosfato > molibdato > arseniato  $\simeq$  cromato > seleniato.

No se observa efecto del pH en el horizonte Ap1 para los aniones arseniato, fosfato y cromato, mientras que para molibdato y seleniato existe disminución de la adsorción al aumentar el pH. En el horizonte Bw1, como era de esperar, se observó una disminución de la adsorción con el aumento del pH para todos los aniones, siendo el molibdato el anión que presenta la mayor diferencia de adsorción entre los dos valores de pH, lo cual es de esperar si se tiene en cuenta la forma de los ejes de pH (figura 6.5).

La capacidad de retención para los aniones fosfato y arseniato es similar en el horizonte Ap1, con una adsorción máxima de 12,9 mmol/kg para el arseniato y de 13,3 mmol/kg para el fosfato, a pH 5. Sin embargo, en el horizonte Bw1, la adsorción de fosfato (60,2 mmol/kg) es mayor que para el arseniato (42,5 mmol/kg). Este hecho confirma lo discutido anteriormente con respecto a la figura 6.9 y que nos permitía concluir que la reactividad en el horizonte Ap1 es debida a la goetita, mientras que en el horizonte Bw1 se considera que la hematita tiene una contribución más significativa.

Se observa que la capacidad de retención para los aniones es siempre superior en el horizonte Bw1. Este hecho se puede atribuir a la diferente naturaleza de los



óxidos de hierro presentes en ambos horizontes. El horizonte de mayor profundidad, Bw1, presenta un menor contenido en goetita y mayor en hematita con respecto al horizonte más superficial, Ap1 (tabla 3.1). La diferente reactividad de ambos óxidos se ve reflejada en la distinta capacidad de adsorción que presentan ambos horizontes. Por otra parte, el mayor contenido en arcillas minerales y materia orgánica que presenta el horizonte Ap1, hace que dicho horizonte sea menos reactivo con respecto a la adsorción de aniones. Hay que tener en cuenta que ambos componentes del suelo aportan carga negativa al medio en todo el intervalo de pH, produciendo interacciones de repulsión electrostática entre la superficie mineral y el anión. Esto explica que al aumentar el pH se observe un aumento de la movilidad de los aniones en las muestras de suelo ferrálico.

Las constantes de complejación obtenidas en el estudio de la reactividad de los aniones estudiados son mayores en el horizonte Ap1 que en el Bw1, siendo similares los valores encontrados para el horizonte superficial a los encontrados para la goetita. En el horizonte Bw1 es posible que las constantes de complejación más bajas indiquen que en dicho horizonte la contribución de otros óxidos como la hematita sea significativa, lo cual no implica que se produzca una menor adsorción de aniones. Al contrario, fue necesario aumentar la densidad de grupos superficiales reactivos para reproducir el proceso de adsorción en este horizonte más profundo.

Tal como se indicó anteriormente, el proceso de adsorción de los aniones se puede describir teniendo en cuenta la formación de distintas especies superficiales (tabla 6.7).

**Tabla 6.7:** Complejos superficiales empleados para describir la reactividad de los aniones.

	M	MH	M <sub>ext</sub>	B	BH
fosfato		•		•	
arseniato				•	•
molibdato				•	•
cromato			•		•
seleniato	•		•		

La formación de complejos bidentados no protonados sobre la superficie mineral del suelo ferrálico indica que el anión se une de una forma más estable, lo que provoca una mayor retención del mismo. La presencia de complejos monodentados, tanto de esfera interna como de esfera externa, es indicativo de una mayor movilidad de los aniones en el suelo. La mayor adsorción que se observa del cromato con respecto al seleniato, podría atribuirse a la presencia de un complejo de mayor afinidad como el bidentado protonado.

En general, y a la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que el modelo CD-MUSIC refuerza el supuesto de que los mayores responsables de la adsorción

de aniones en el suelo ferrálico son los óxidos de hierro, con una menor contribución de las arcillas y de la materia orgánica.

## Bibliografía

- Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer, New York.
- AENOR, 2002. UNE 77061: Calidad del agua. Determinación de cromo hexavalente. Método colorimétrico con difenilcarbocida. AENOR.
- Anawar, H. M., Akai, J., Sakugawa, H., 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54, 753–762.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486.
- Antelo, J., Fiol, S., Perez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *J. Colloid Interface Sci.* 347, 112–119.
- Arai, Y., 2010. X-ray absorption spectroscopic investigation of molybdenum multi-nuclear sorption mechanism at the goethite-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8491–8496.
- Arai, Y., Sparks, D. L., Davis, J. A., 2005. Arsenate adsorption mechanisms at the allophane-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2537–2544.
- Balistrieri, L. S., Chao, T. T., 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 739–751.
- Barrow, N. J., 1970. Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. *Soil Sci.* 109, 282–288.
- Barrow, N. J., Whelan, B., 1989. Testing a mechanistic model. VIII. The effects of time and temperature of incubation on the sorption and subsequent desorption of selenite and selenate by a soil. *J. Soil Sci.* 40, 29–37.
- Bibak, A., Borggaard, O. K., 1994. Molybdenum adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. *Soil Sci.* 158, 323–328.
- Bourikas, K., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2001. Adsorption of molybdate monomers and polymers on titania with a multisite approach. *J. Phys. Chem. B* 105, 2393–2403.

- Caporale, A. G., Pigna, M., Dynes, J. J., Cozzolino, V., Zhu, J., Violante, A., 2011. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 198, 291–298.
- Catalano, J. G., Park, C., Zhang, Z., Fenter, P., 2006. Termination and water adsorption at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (012)-aqueous solution interface. *Langmuir* 22, 4668–4673.
- Chakraborti, D., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, U. K., Sengupta, M. K., Lodh, D., Chanda, C. R., Saha, K. C., Mukherjee, S. C., 2002. Arsenic calamity in the Indian subcontinent: What lessons have been learned? *Talanta* 58, 3–22.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. VCH Publishers, New York.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Elzinga, E. J., Tang, Y., McDonald, J., DeSisto, S., Reeder, R. J., 2009. Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Colloid Interface Sci.* 340, 153 – 159.
- FAO/WHO, 2004. *Vitamin and mineral requirements in human nutrition*. 2nd ed. Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation, Bangkok, Thailand, 21-30 September 1998, 10, 194–216.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., Sparks, D. L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31, 315–320.
- Fendorf, S., Herbel, M. J., Tufano, K. J., Kocar, B. D., 2008. Biogeochemical processes controlling the cycling of arsenic in soils and sediments. En: Violante, A., Ming-Huang, P., Gadd, G. M. (Eds.), *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 313–338.
- Foster, A. L., Brown Jr., G. E., Tingle, N. T., Parks, G. A., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Miner.* 83, 553–568.
- Fukushi, K., Sverjensky, D. A., 2007. A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1–24.
- Goldberg, S., 2009. Influence of soil solution salinity on molybdenum adsorption by soils. *Soil Sci.* 174, 9–13.

- Goldberg, S., Forster, H., Godfrey, C., 1996. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 425–432.
- Goldberg, S., Forster, H. S., 1998. Factors affecting molybdenum adsorption by soils and minerals. *Soil Sci.* 163, 109–114.
- Goldberg, S., Su, C., Forster, H., 1998. Sorption of molybdenum on oxide, clay minerals, and soils: Mechanisms and models. En: Jenne, E. A. (Ed.), *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications*. Am. Chem. Soc. Symp. Academic Press, pp. 401–426.
- Grossl, P. R., Eick, M., Sparks, D. L., Goldberg, S., Ainsworth, C. C., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.* 31, 321–326.
- Gustafsson, J. P., 2003. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chem. Geol.* 200, 105–115.
- Gustafsson, J. P., 2006. Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma* 136, 320–330.
- Hayes, K. F., Papelis, C., Leckie, J. O., 1988. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 125, 717–726.
- Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Hodgson, K. O., Leckie, J. O., Parks, G. A., 1987. In situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science* 238, 783–786.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The Charge Distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1999. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 210, 182–193.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 301, 1–18.
- Hingston, F. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.* 52, 334–342.
- Hsia, T., Lo, S., Lin, C., Lee, D., 1993. Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere* 26, 1897–1904.

- Jeziorowski, H., Knoezinger, H., 1979. Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts. *J. Phys. Chem.* 83, 1166–1173.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Usui, A., 2011. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5762–5784.
- Katz, S. A., 1991. The analytical biochemistry of chromium. *Environ. Health Perspect.* 92, 13–16.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., Duarte, H. A., Alves, M. C. M., Ramos, A. Y., 2001. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1211–1217.
- Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.-C., 2003. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta* 61, 267–276.
- Lindsay, W. L., 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons.
- Loffredo, N., Mounier, S., Thiry, Y., Coppin, F., 2011. Sorption of selenate on soils and pure phases: Kinetic parameters and stabilisation. *J. Environ. Radioact.* 102, 843–851.
- Manceau, A., Charlet, L., 1994. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 87–93.
- Mandal, B. K., Suzuki, K. T., 2002. Arsenic round the world: A review. *Talanta* 58, 201–235.
- Manning, B. A., Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 121–131.
- Mesuer, K., Fish, W., 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2357–2364.
- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Nakamaru, Y. M., Sekine, K., 2008. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, 332–341.

- Paul, K. W., Borda, M. J., Kubicki, J. D., Sparks, D. L., 2005. Effect of dehydration on sulfate coordination and speciation at the Fe-(hydr)oxide-water interface: A molecular orbital/density functional theory and Fourier transform infrared spectroscopic investigation. *Langmuir* 21, 11071–11078.
- Peak, D., Ford, R. G., Sparks, D. L., 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 289–299.
- Peak, D., Sparks, D. L., 2002. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1460–1466.
- Peterson, M. L., Brown Jr., G. E., Parks, G. A., Stein, C. L., 1997. Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3399–3412.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 297, 379–388.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689.
- Rayman, M. P., 2000. The importance of selenium to human health. *Lancet* 356, 233–241.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1999. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3009–3015.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2001. Comparison of selenate and sulfate adsorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 240, 384–390.
- Ryser, A. L., Strawn, D. G., Marcus, M. A., Fakra, S., Johnson-Maynard, J. L., Möller, G., 2006. Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands. *Environ. Sci. Technol.* 40, 462–467.
- Sannino, F., De Martino, A., Pigna, M., Violante, A., Di Leo, P., Mesto, E., Capasso, R., 2009. Sorption of arsenate and dichromate on polymerin, Fe(OH)<sub>x</sub>-polymerin complex and ferrihydrite. *J. Hazard. Mater.* 166, 1174–1179.
- Sharmasarkar, S., Vance, G. F., 2002. Selenite-selenate sorption in surface coal mine environment. *Adv. Environ. Res.* 7, 87–95.

- Sherman, D. M., Randall, S. R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from *ab initio* molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4223–4230.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2006. Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 62–75.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2008. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 320, 400–414.
- Steinnes, E., 2009. Soils and geomedicine. *Environ. Geochem. Health* 31, 523–535.
- Sun, X., Doner, H. E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161, 865–872.
- Suttle, N. F., 1991. The interactions between copper, molybdenum, and sulphur in ruminant nutrition. *Ann. Rev. Nutr.* 11, 121–140.
- Sverjensky, D. A., 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 ( $\text{M}^+\text{L}^-$ ) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 225–257.
- Toney, M. F., Howard, J. N., Richer, J., Borges, G. L., Gordon, J. G., Melroy, O. R., Wiesler, D. G., Yee, D., Sorensen, L. B., 1995. Distribution of water molecules at Ag(111)/electrolyte interface as studied with surface X-ray scattering. *Surf. Sci.* 335, 326–332.
- van Beinum, W., Meeussen, J. C., van Riemsdijk, W. H., 2006. Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel beads. *J. Contam. Hydrol.* 86, 262–278.
- Violante, A., Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J. A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251–2269.
- Weerasooriya, R., Tobschall, H., 2000. Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite. *Colloids Surf., A* 162, 167–175.
- Weng, L., Alonso Vega, F., Supriatin, S., Bussink, W., van Riemsdijk, W. H., 2011. Speciation of Se and DOC in soil solution and their relation to Se bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 45, 262–267.



- Wijnja, H., Schulthess, C. P., 2000. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 229, 286–297.
- Winkel, L. H. E., Johnson, C. A., Lenz, M., Grundl, T., Leupin, O. X., Amini, M., Charlet, L., 2012. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding. *Environ. Sci. Technol.* 46, 571–579.
- Wu, C.-H., Lo, S.-L., Lin, C.-F., Kuo, C.-Y., 2001. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  by the triple-layer model. *J. Colloid Interface Sci.* 233, 259–264.
- Xu, N., Christodoulatos, C., Braida, W., 2006. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite. *Chemosphere* 64, 1325–1333.
- Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., Resch, C. T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 418–428.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., Ainsworth, C. C., 1988. Chromate adsorption by kaolinite. *Clays Clay Miner.* 36, 317–326.
- Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., Resch, C. T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* 21, 589–594.
- Zhang, P. C., Sparks, D. L., 1989. Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1028–1034.
- Zhang, P. C., Sparks, D. L., 1990. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1848–1856.



# Conclusiones

*Comienza por el comienzo - dijo, muy gravemente, el Rey -, y sigue hasta que llegues al final; entonces paras.*

Lewis Carroll, Alicia en el país de las maravillas

En el presente trabajo se estudió e interpretó la reactividad de un suelo ferrálico empleando la goetita como sistema de referencia. Una vez alcanzados los objetivos planteados al inicio de esta memoria, se pueden extraer una serie de conclusiones, las cuales se presentan a continuación de forma resumida.

La caracterización físico-química del suelo ferrálico permitió diferenciar claramente las propiedades ácido-base de ambos horizontes. Entre estas propiedades se puede destacar la carga superficial:

- El horizonte superficial, Ap1, presenta una carga superficial negativa en todo el intervalo de pH, lo cual puede ser debido a la presencia de una cantidad significativa de materia orgánica y/o arcillas minerales.
- El horizonte más profundo, Bw1, presenta unas curvas de carga con un PZC elevado ( $\sim 9$ ). Este valor del PZC es análogo al encontrado en los óxidos minerales de hierro y aluminio, por tanto, se puede concluir que los óxidos son los principales responsables del comportamiento ácido-base de dicho horizonte.

La técnica de absorción de rayos X permitió determinar la composición de los dos horizontes del suelo ferrálico y la estructura de los complejos de molibdato y arseniato formados en los procesos de adsorción:

- A partir de los espectros XANES se puede concluir que la composición de los óxidos de hierro en ambos horizontes es distinta. En el horizonte más profundo el contenido de goetita es menor y el de hematita es mayor que en el horizonte superficial. El contenido de maghemita es muy similar en los dos horizontes.
- A partir de los espectros EXAFS se puede concluir que los complejos formados en el proceso de adsorción de arseniato y molibdato son bidentados de esfera interna, análogos a los que se forman sobre la goetita.

El modelo CD-MUSIC reproduce las propiedades de carga y adsorción de los óxidos minerales cristalinos elegidos como materiales de referencia y permite conocer la naturaleza de los complejos formados, relacionando la información macroscópica con la microscópica:

- Se demostró que los complejos de fosfato predominantes en la goetita son los bidentados no protonados en todo el intervalo de pH. Además, en este óxido existe una contribución de los complejos monodentados protonados a valores de pH bajos.
- Los complejos mayoritarios en la ferrihidrita son los bidentados no protonados en todo el intervalo de pH, mientras que los complejos bidentados protonados también contribuyen a valores de pH bajos.

El estudio de la desorción del fosfato presente en el suelo permite obtener un área superficial reactiva:

- Mediante la aplicación del modelo CD-MUSIC se determinó el área superficial en ambos horizontes del suelo ferrálico. A partir del área efectiva del suelo se pudo conocer el área superficial reactiva específica de los óxidos de hierro presentes en el suelo.
- Los valores de área superficial específica obtenidos fueron de 35,7 m<sup>2</sup>/g óxido para el horizonte Ap1 y 25,9 m<sup>2</sup>/g óxido para el Bw1, correspondientes a un tamaño de partícula de 48 y 66 nm, respectivamente, valores que se encuentran dentro del intervalo típico de tamaños para goetitas sintéticas.

Los resultados del estudio de la reactividad de fosfato en el suelo ferrálico permiten concluir que:

- El pH influye en la adsorción de fosfato sobre los dos horizontes del suelo. En el horizonte Ap1 la adsorción se mantiene prácticamente constante entre pH 4 y 8, disminuyendo a valores de pH más altos. En el horizonte Bw1 el comportamiento es similar al encontrado en los óxidos de hierro, disminuyendo al aumentar el pH en todo el intervalo estudiado.
- Considerando la goetita como material de referencia se describió la adsorción de fosfato sobre el suelo ferrálico mediante la formación de complejos bidentados no protonados y monodentados protonados.
- Para reproducir el comportamiento macroscópico en el horizonte Ap1 fue necesario incluir en el modelo un aporte adicional de carga negativa, debido a la presencia de arcillas y materia orgánica.
- Para describir la adsorción de fosfato en el horizonte Bw1, fue necesario modificar la densidad de posiciones reactivas de la goetita ideal, debido a la diferente naturaleza de los óxidos de hierro presentes en este horizonte.

Para conocer el efecto sobre la adsorción de varios componentes que se encuentran comúnmente en los suelos se cuantificó la sensibilidad del modelo CD-MUSIC:

- La inclusión del  $\text{Ca}^{2+}$  en el modelo conduce a un aumento de la adsorción de fosfato en ambos horizontes del suelo ferrálico.
- La inclusión de la materia orgánica en el modelo produce una importante disminución la adsorción de fosfato.
- Al considerar la formación de precipitados de hierro se produce una disminución en la concentración de fosfato en disolución en prácticamente todo el intervalo de pH.
- Al considerar la formación de precipitados de aluminio se produce una disminución en la concentración de fosfato en disolución a  $\text{pH} < 7$ .

Se describió la reactividad de los aniones cromato, seleniato, molibdato y arseniato en las muestras de suelo:

- Para todos los aniones estudiados se observó que un aumento del pH provoca una disminución en la adsorción, comportamiento similar al encontrado para los óxidos de hierro.

- El cromato forma complejos bidentados protonados con una proporción significativa de complejos monodentados no protonados de esfera externa a valores de  $\text{pH} > 6$ .
- Los complejos monodentados no protonados, tanto de esfera interna como de esfera externa, controlan la reactividad del seleniato en las muestras de suelo ferrálico.
- El molibdato y el arseniato se adsorben sobre la superficie mineral del suelo ferrálico mediante la formación de complejos bidentados no protonados y bidentados protonados.

La comparación de la adsorción de los distintos aniones en los dos horizontes de suelo ferrálico permite concluir que:

- El molibdato, fosfato y arseniato son los aniones más retenidos en el suelo, mientras que el cromato y el seleniato, al adsorberse en menor proporción, son los que presentan una mayor movilidad.
- La serie de afinidades, en orden decreciente de cantidad adsorbida, para cada horizonte del suelo a  $\text{pH} 5$  es:

**Horizonte Ap1**

molibdato > fosfato  $\simeq$  arseniato > cromato > seleniato

**Horizonte Bw1**

fosfato > molibdato > arseniato  $\simeq$  cromato > seleniato

- En el horizonte Ap1, la adsorción de fosfato y arseniato es similar. Este comportamiento es análogo al encontrado en goetita.
- En el horizonte Bw1, la adsorción de fosfato es superior a la de arseniato. Este hecho puede deberse al mayor contenido en hematita en el horizonte Bw1 en comparación con el Ap1.
- La adsorción de todos los aniones estudiados en el horizonte Bw1 es mayor que en el Ap1, debido a la diferente naturaleza de los óxidos de hierro presentes en ambos horizontes, así como a la presencia de materia orgánica y arcillas en el horizonte Ap1.

La correcta predicción de la adsorción de aniones (fosfato, arseniato, cromato, seleniato, molibdato) utilizando la goetita como material de referencia y haciendo uso de la información microscópica disponible, permite concluir que los óxidos de hierro son la fracción reactiva mayoritaria del suelo ferrálico.

# Apéndices

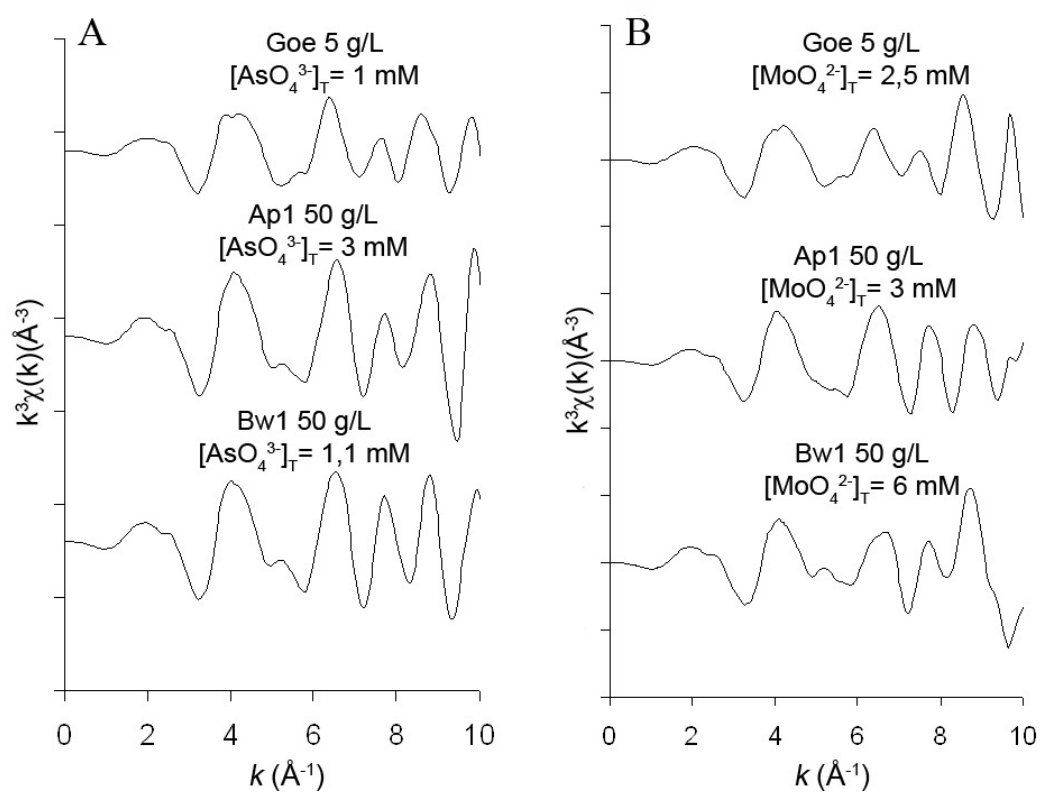




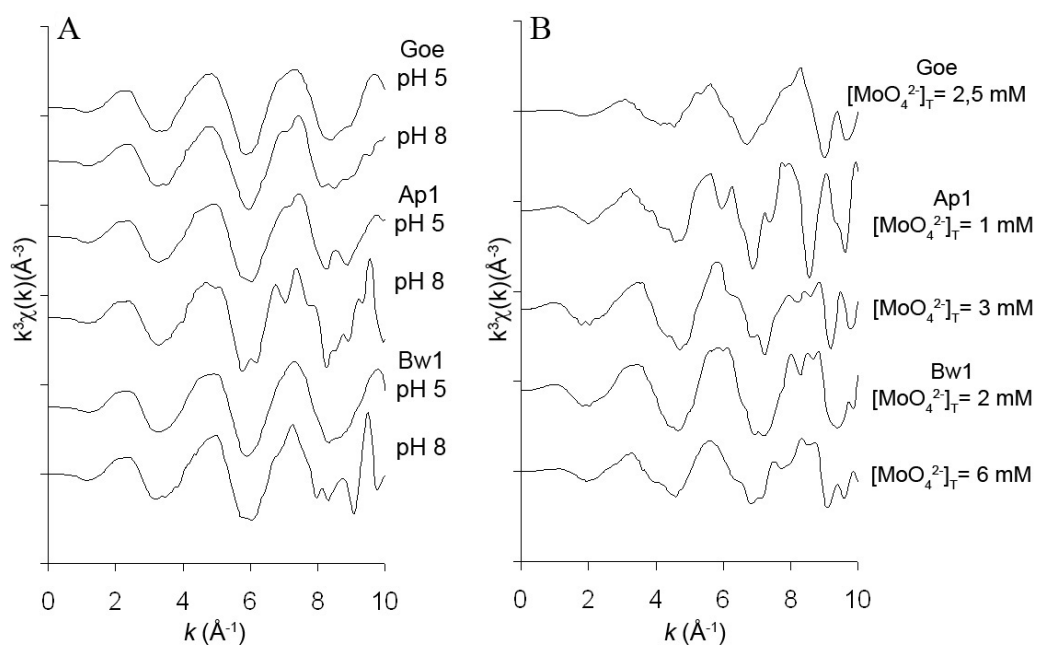
## Apéndice A

### Espectros EXAFS





**Figura A.1:** Espectros EXAFS en el borde  $K$  del Fe con: (A) arseniato y (B) molibdato adsorbidos.

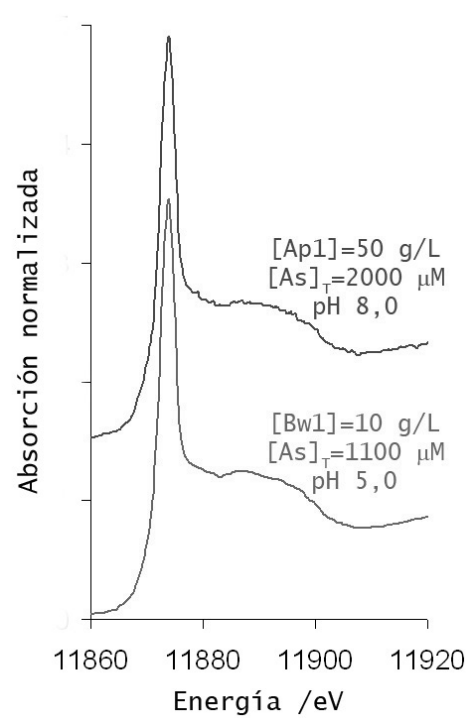


**Figura A.2:** Espectros EXAFS en el borde  $K$  del (A) As y (B) Mo.

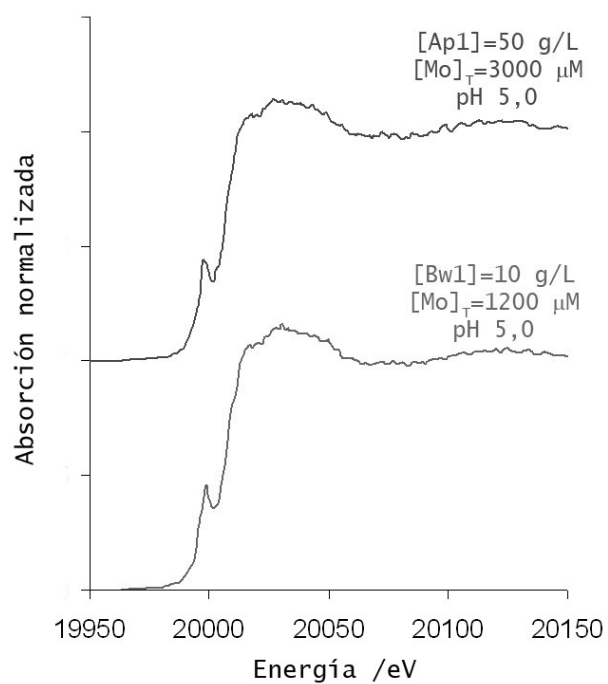
## Apéndice B

### Espectros XANES





**Figura B.1:** Espectros XANES en el borde *K* del As.



**Figura B.2:** Espectros XANES en el borde *K* del Mo.



## Apéndice C

### Tabla distancias EXAFS As-Fe



**Tabla C.1:** Distancias interatómicas de los complejos de As en óxidos de hierro y aluminio mediante EXAFS.

Óxido Fe	Distancia As(V)-Fe / Å	Tipo complejo	Referencia <sup>a</sup>
Goetita	2,8	Bidentado mononuclear	Manceau (1995)
Goetita	2,83–2,85		Fendorf et al. (1997)
Green Rust	2,88–2,95		Randall et al. (2001)
Goetita	2,93	Bidentado binuclear	Farquhar et al. (2002)
Goetita	3,25		Waychunas et al. (1993)
Akagaenita	3,26		
Ferrihidrita	3,25		
Lepidocrocita	3,29		
Goetita	3,23–3,24		Fendorf et al. (1997)
Green Rust	3,36		Randall et al. (2001)
Lepidocrocita	3,32		
Goetita	3,3		Farquhar et al. (2002)
Lepidocrocita	3,31		
Goetita	3,36		Manning et al. (2002)
Lepidocrocita	3,34		
Maghemita	3,38		
Goetita	3,3		Sherman y Randall (2003)
Hematita	3,24–3,35		
Lepidocrocita	3,30–3,32		
Ferrihidrita	3,16–3,38		
Goetita	3,57–3,65	Monodentado	Waychunas et al. (1993)
Goetita	3,59–3,60		Fendorf et al. (1997)
Goetita	3,53		Manning et al. (2002)
Lepidocrocita	3,5		
Maghemita	3,54		
Óxido Al	Distancia As(V)-Al / Å	Tipo complejo	Referencia <sup>a</sup>
Gibbsite	3,11	Bidentado binuclear	Arai et al. (2001)
Gibbsite	3,19		Ladeira et al. (2001)
Gibbsite	3,16		Foster et al. (1998)
Óxido Al hidratado	3,14–3,16–3,21		Voegelin et al. (2007)

<sup>a</sup>Ver referencias capítulo 3



## Apéndice D

Datos espectroscópicos y  
constantes de complejación de los  
complejos de fosfato en óxidos de  
hierro



**Tabla D.1:** Información espectroscópica y molecular de los complejos de fosfato formados sobre la superficie de los óxidos de hierro. M – monodentadonoprotonado; B – bidentadonoprotonado; BH = bidentadoprotonado, MH = monodentadoprotonado; MH2 = monodentadodiprotonado.

Complejos superficiales	Técnica	Referencia <sup>a</sup>
M, B, BH	CIR-FTIR	Tejedor-Tejedor y Anderson (1990)
M, MH, MH2	Diffuse Reflectance FTIR	Persson et al. (1996)
B, BH	ATR-FTIR	Luengo et al. (2006)
M, MH, B, BH	ATR-FTIR	Arai y Sparks (2001)
B	XANES	Khare et al. (2007)
M, MH, BH	MO/DFT	Kwon y Kubicki (2004)
MH, B	MO/DFT	Rahnemaie et al. (2007)

<sup>a</sup>Ver referencias capítulo 4

**Tabla D.2:** Constantes de complejación superficial para la adsorción de fosfato en goetita encontradas en la bibliografía.

Especies superficiales	log K	
	Antelo et al. (2005) <sup>a</sup>	Rahnemaie et al. (2007) <sup>a</sup>
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ (B)	30,2	29,72
$\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$ (BH)	36,4	-
$\equiv\text{FeOPO}_3$ (M)	20,8	-
$\equiv\text{FeOPO}_2\text{OH}$ (MH)	-	27,63

<sup>a</sup>Ver referencias capítulo 4



## Apéndice E

### Adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita: Parte experimental



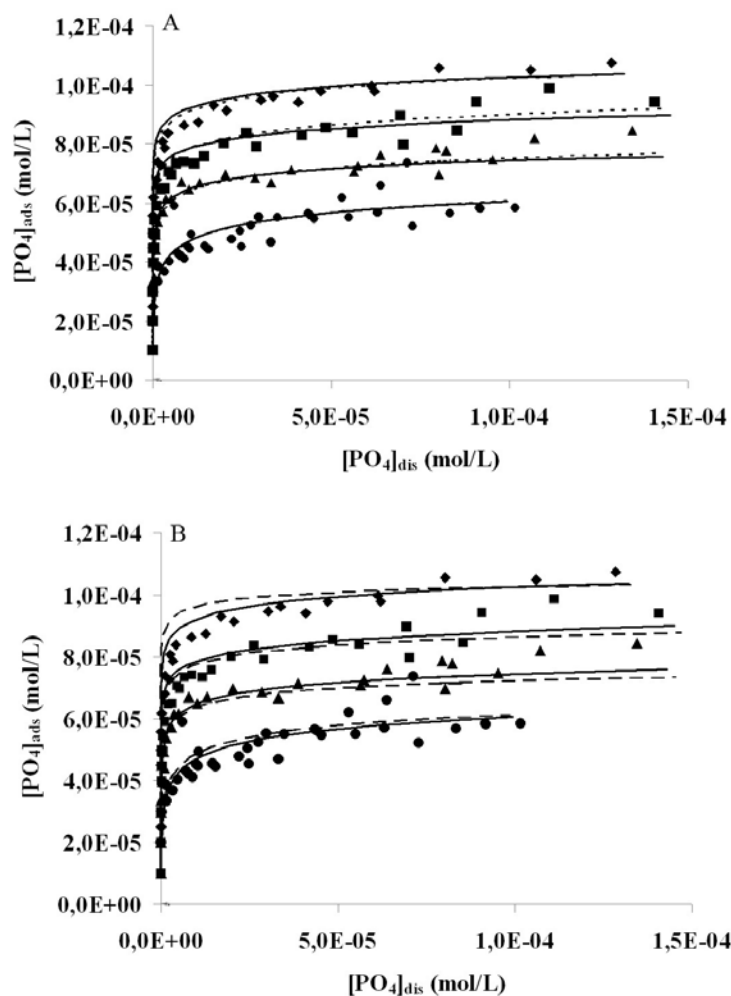
Para medir la adsorción de fosfato sobre los óxidos minerales y las muestras del suelo ferrálico del presente trabajo, se realizaron experimentos de adsorción en batch que permiten obtener las isothermas de adsorción a diferentes pH y fuerzas iónicas. Se prepara una disolución madre de fosfato que se añade a la suspensión del óxido y se ajusta el pH y la fuerza iónica al valor deseado. Las variaciones de pH se controlaron periódicamente durante el experimento añadiendo las cantidades necesarias de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{KOH}$  0,1 M. Después de 24 h de agitación, la suspensión se filtra a través de un filtro Millipore de  $0,45\ \mu\text{m}$  y se determina la concentración de fosfato en disolución mediante el método de Murphy et al. (1962). Este método se basa en la formación de un complejo fosfomolibdico en medio ácido de coloración azul que puede ser medido mediante espectroscopía UV-Vis a 880 nm. La diferencia entre la concentración total de fosfato y su concentración en el sobrenadante es la concentración de fosfato adsorbido.



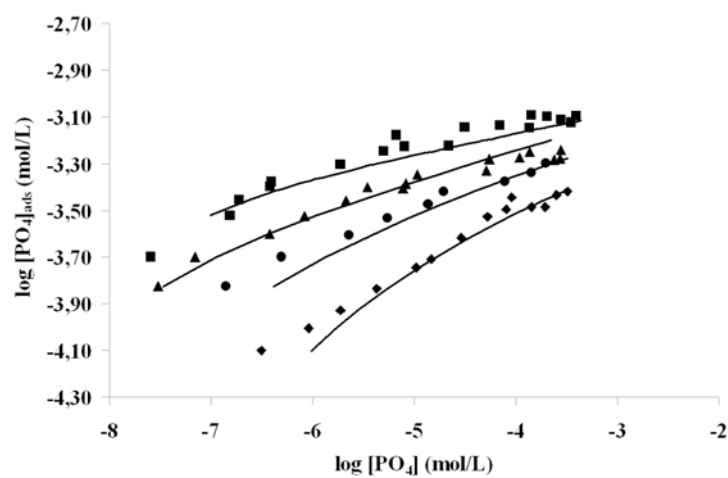
## Apéndice F

### Adsorción de fosfato sobre goetita y ferrihidrita: Ajustes con el modelo CD-MUSIC





**Figura F.1:** Ajuste de las isothermas de adsorción de goetita. Las líneas discontinuas son los ajustes del modelo CD-MUSIC con los complejos (A) bidentado no protonado, bidentado protonado y monodentado protonado; (B) bidentado no protonado y bidentado protonado. Las líneas continuas son los ajustes con los complejos bidentado no protonado y monodentado protonado.  $\diamond$  pH 4, 5;  $\square$  pH 7, 0;  $\triangle$  pH 8, 5;  $\circ$  pH 10, 0.



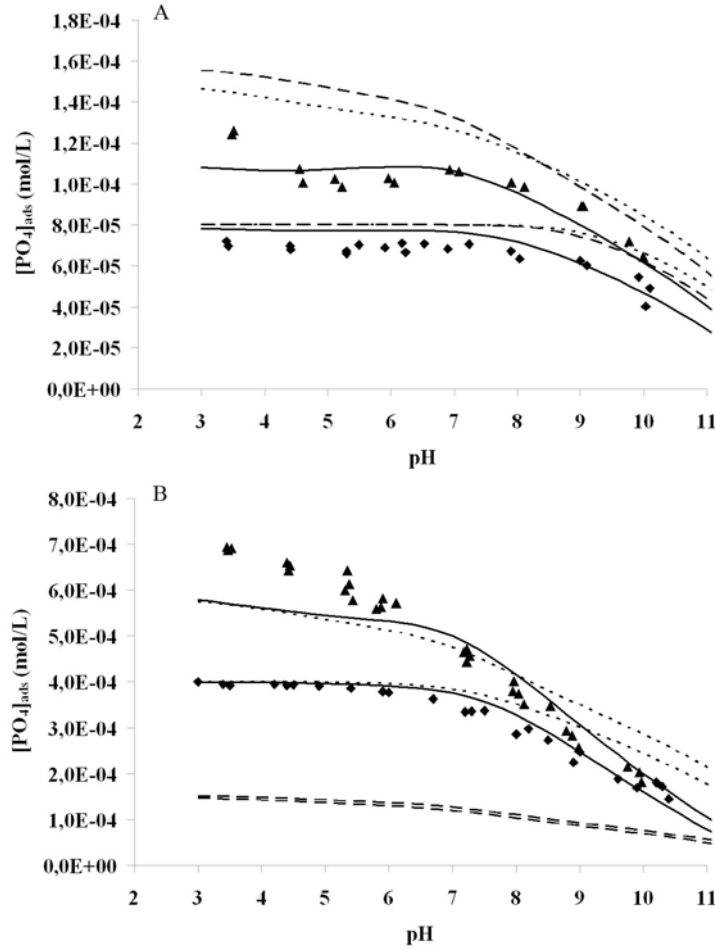
**Figura F.2:** Ajuste de las isothermas de adsorción de ferrihidrita incluyendo en el modelo CD-MUSIC los complejos bidentado no protonado y monodentado protonado. Las líneas son los ajustes del modelo y los puntos son los datos experimentales.  $\square$  pH 4,5;  $\triangle$  pH 7,0;  $\circ$  pH 8,0;  $\diamond$  pH 9,0.



## Apéndice G

### Adsorción de fosfato en el suelo ferrálico: Ajustes con el modelo CD-MUSIC





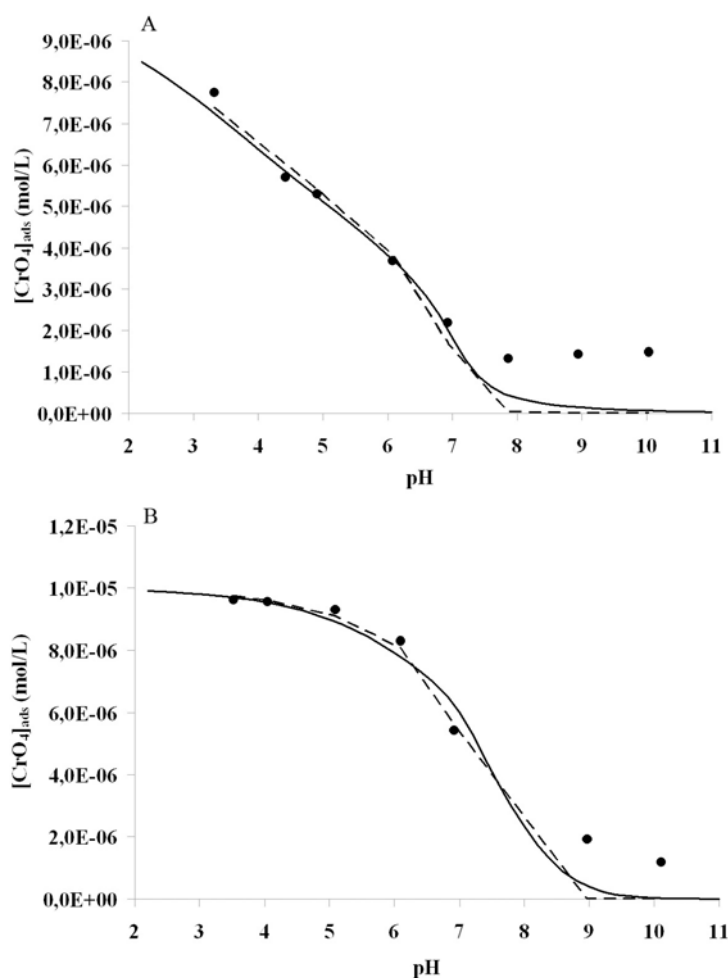
**Figura G.1:** Adsorción de fosfato en el suelo en función del pH. (A) Muestra Ap1: líneas discontinuas largas - parámetros ideales de la goetita ( $R^2 = 0,7126$ ); líneas discontinuas cortas - constantes de complejación optimizadas ( $\log K_B = 30,02$  y  $\log K_{MH} = 27,27$ ,  $R^2 = 0,7996$ ); líneas continuas - constantes de complejación optimizadas e introducción de FeNOM ( $N_{FeNOM} = 1,18$  posiciones/nm<sup>2</sup>,  $R^2 = 0,8613$ ). (B) Muestra Bw1: líneas discontinuas largas - área superficial de la extracción con bicarbonato (25,9 m<sup>2</sup>/g) y parámetros ideales de la goetita ( $N_{s,1} = 3,45$  y  $N_{s,3} = 2,7$ ;  $\log K_B = 29,72$  y  $\log K_{MH} = 27,63$ ,  $R^2 < 0,5$ ); líneas discontinuas cortas - área superficial fijada a 102 m<sup>2</sup>/g y constantes optimizadas ( $\log K_B = 27,89$  y  $\log K_{MH} = 27,22$ ,  $R^2 = 0,7723$ ); líneas continuas - área superficial fijada a 78 m<sup>2</sup>/g con las constantes y las densidades de posiciones optimizadas ( $\log K_B = 27,89$  y  $\log K_{MH} = 27,22$ ;  $N_{s,1} = 7$  y  $N_{s,3} = 1$ ,  $R^2 = 0,8983$ ).



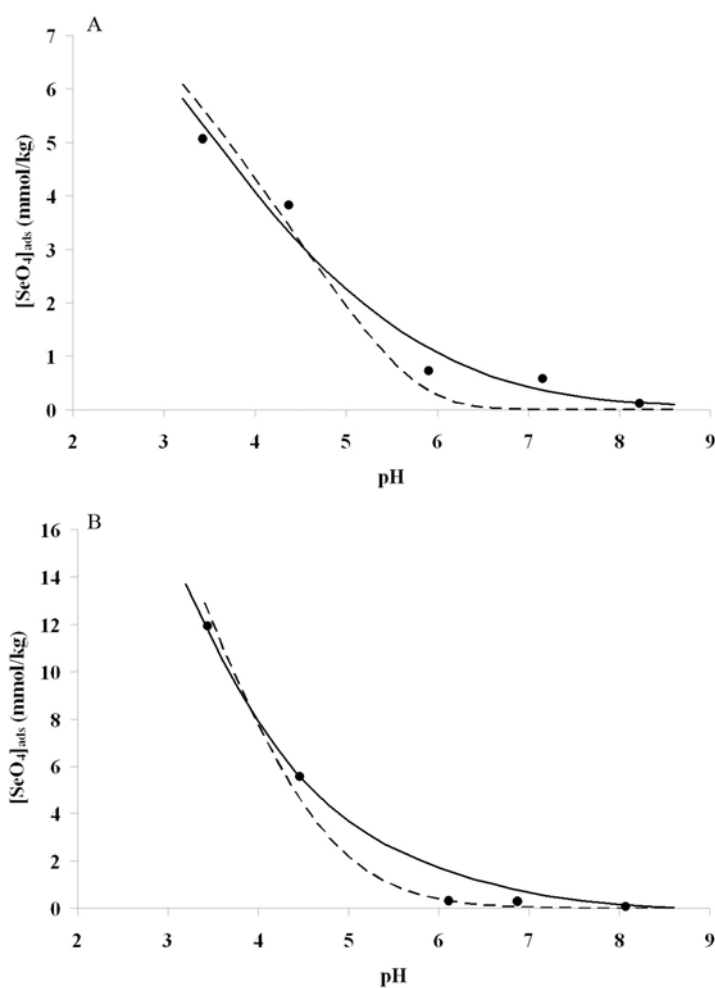
## Apéndice H

Adsorción de Cr, Se, Mo y As en  
el suelo ferrálico: Ajuste con el  
modelo CD-MUSIC



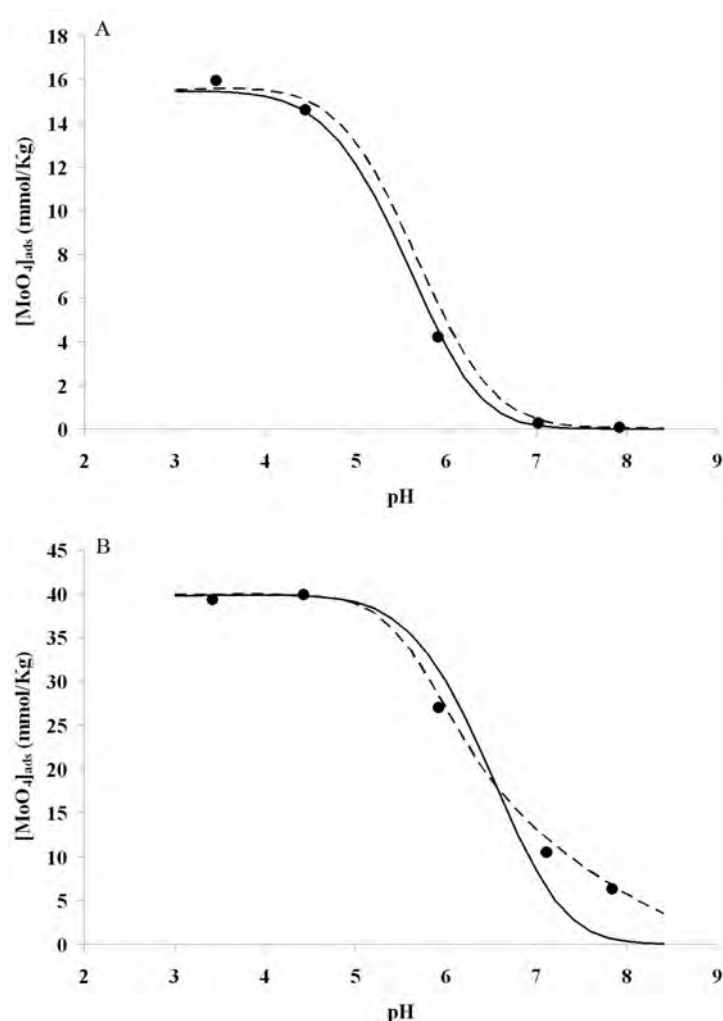


**Figura H.1:** Adsorción de cromato en el suelo en función del pH. Las líneas son los ajustes del modelo y los puntos son los datos experimentales. (A) Muestra Ap1: líneas discontinuas - ajustes con el complejo bidentado protonado de esfera interna ( $\log K = 25,56$ ;  $R^2 = 0,845$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado de esfera interna y monodentado de esfera externa ( $\log K_{\text{BH}} = 25,53$  y  $\log K_{\text{M}_{\text{ext}}} = 14,57$ ;  $R^2 = 0,923$ ). (B) Muestra Bw1: líneas discontinuas - ajustes con el complejo bidentado protonado de esfera interna ( $\log K = 26,59$ ;  $R^2 = 0,934$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado de esfera interna y monodentado de esfera externa ( $\log K_{\text{BH}} = 26,51$  y  $\log K_{\text{M}_{\text{ext}}} = 11,28$ ;  $R^2 = 0,942$ ).

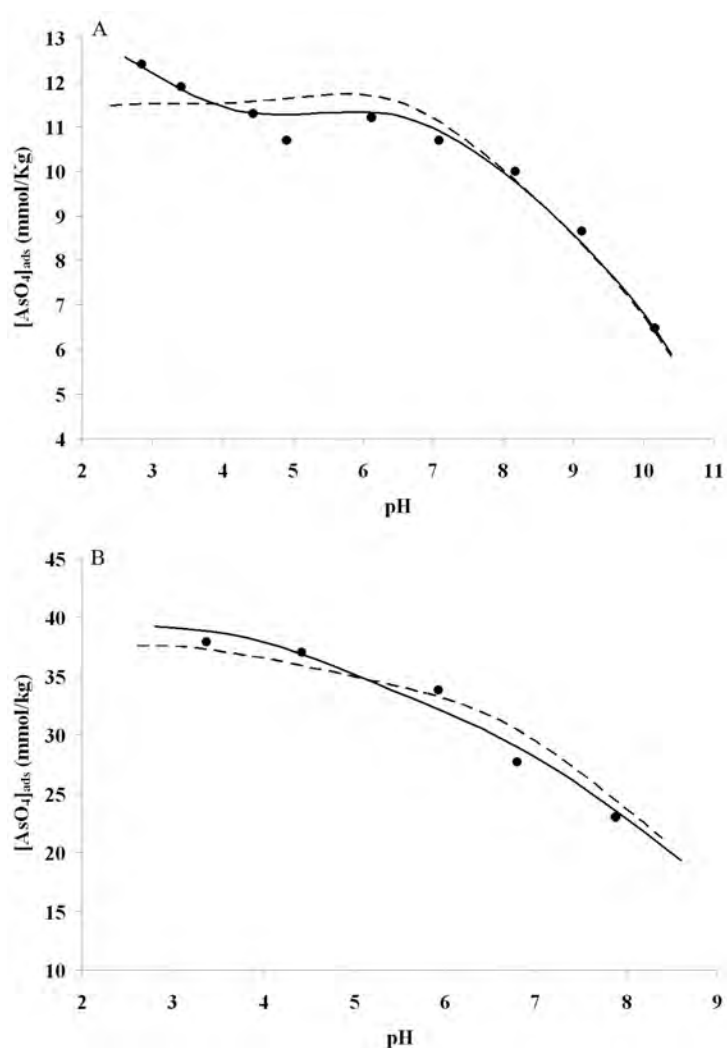


**Figura H.2:** Adsorción de seleniato en el suelo en función del pH. Las líneas son los ajustes del modelo y los puntos son los datos experimentales. (A) Muestra Ap1: líneas discontinuas - ajustes con el complejo monodentado de esfera externa ( $\log K = 18,92$ ;  $R^2 = 0,951$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos monodentado no protonado de esfera interna y monodentado de esfera externa ( $\log K_M = 10,06$  y  $\log K_{M_{\text{ext}}} = 13,47$ ;  $R^2 = 0,972$ ). (B) Muestra Bw1: líneas discontinuas - ajustes con el complejo monodentado no protonado de esfera interna ( $\log K = 7,33$ ;  $R^2 = 0,987$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado de esfera interna y monodentado de esfera externa ( $\log K_M = 7,19$  y  $\log K_{M_{\text{ext}}} = 9,33$ ;  $R^2 = 0,984$ ).





**Figura H.3:** Adsorción de molibdato en el suelo en función del pH. Las líneas son los ajustes del modelo y los puntos son los datos experimentales. (A) Muestra Ap1: líneas discontinuas - ajustes con los complejos monodentado y monodentado protonado de esfera interna ( $\log K_{MH} = 18,11$  y  $\log K_M = 11,17$ ;  $R^2 = 0,995$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado y bidentado no protonado ( $R^2 = 0,998$ ). (B) Muestra Bw1: líneas discontinuas - ajustes con los complejos monodentado y monodentado protonado de esfera interna ( $\log K_{MH} = 17,18$  y  $\log K_M = 10,79$ ;  $R^2 = 0,996$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado y bidentado no protonado ( $R^2 = 0,933$ ).



**Figura H.4:** Adsorción de arseniato en el suelo en función del pH. Las líneas son los ajustes del modelo y los puntos son los datos experimentales. (A) Muestra Ap1: líneas discontinuas - ajustes con los complejos bidentado y monodentado protonado de esfera interna ( $\log K_B = 29,39$  y  $\log K_{MH} = 26,45$ ;  $R^2 = 0,901$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado y bidentado no protonado ( $R^2 = 0,981$ ). (B) Muestra Bw1: líneas discontinuas - ajustes con los complejos bidentado y monodentado protonado de esfera interna ( $\log K_B = 26,41$  y  $\log K_M = 24,55$ ;  $R^2 = 0,929$ ); líneas continuas - ajustes con los complejos bidentado protonado y bidentado no protonado ( $R^2 = 0,965$ ).

*–¿Qué te parece desto, Sancho? – Dijo Don Quijote –  
Bien podrán los encantadores quitarme la ventura,  
pero el esfuerzo y el ánimo, será imposible.*

*Segunda parte del Ingenioso Caballero  
Don Quijote de la Mancha  
Miguel de Cervantes*

*–Buena está – dijo Sancho –; fírmela vuestra merced.  
–No es menester firmarla – dijo Don Quijote–,  
sino solamente poner mi rúbrica.*

*Primera parte del Ingenioso Caballero  
Don Quijote de la Mancha  
Miguel de Cervantes*

